



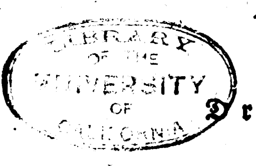
C. L. BERTHOLLET.

Journal
für die
Chemie und Physik

von

C. F. Bucholz, L. von Crell, S. F. Hermbstädt, M. H. Klaproth, J. B. Richter, J. W. Ritter, J. B. Trommsdorff.

Herausgegeben
von
Dr. Adolph Ferdinand Gehlen,
Ehrenmitgliede der Gesellschaft naturforschender Freunde in Berlin und der Königlich-Baierischen Akademie der Wissenschaften Correspondentem.



Dritter Band.



Mit dem Titelkupfer zum ersten Jahrgange und 7 Kupfertafeln.

Berlin 1807
im Verlage der Realschulbuchhandlung.

Der

Gesellschaft

Naturforschender Freunde

zu Berlin,

als Beitrag zu ihren Bemühungen für die Fortschritte der Naturwissenschaft,

und

zum Zeichen seiner Hochachtung und Ergebenheit

gewidmet

von

ihrem Mitgliede,

dem Herausgeber.



Inhalt
des dritten Bandes.

Erstes Heft.

Zweites Heft.

Drittes Heft.

Viertes Heft.

I.

Analyse der Knochen;

von

J. Berzelius.

Uebersetzt*) von A. F. Gehlen.

Seitdem Gahn und Scheele die Natur der Knochenerde entdeckten, und nachher Fourcroy und Vauquelin die Knochen genauer untersuchten **), wird eine neue Untersuchung dieses Gegenstandes der thierischen Chemie überflüßig scheinen, da er an sich selbst unter allen am leichtesten zu bestimmen ist, indem die Knochen in ihrer Mischung mehr den Producten des Mineralreichs ähnlich sind, und in den Verhältnißmengen ihrer Bestandtheile weniger abweichen, als irgend ein anderer thierischer Stoff. Morichini's Entdeckung der Flußspathsäure, zuerst im fossilen Elphenbein, nachher im Email der Zähne, hat indessen gezeigt, daß diese Analyse noch nicht vollkommene Genauigkeit erreicht habe, sondern daß es dazu noch einer strengern Prüfung bedürfe.

Eben da Morichini's Entdeckung durch das N. allg. Journ. d. Chemie, Bd. 5. S. 696. hier bekannt wurde,

*) Benens Analys; in Afhandlingar i Fysik, Kemi och Mineralogie. Utgifne af W. Hisinger och J. Berzelius. Första Delen. Stockholm, tryktë hos Henrik A. Nordström. 1806. 8. p. 195 — 239.

**) Neues allg. Journ. d. Chem. Bd. 1. S. 555. G.

war ich mit einigen vergleichenden Versuchen über Menschen- und Rindsknochen, über den dichten und cellulösen Theil derselben, und über die Zähne und deren Email gegen die andern Knochen beschäftigt. Ich opferte sogleich den kleinen Vorrath von Email auf, und fand zu meiner Verwunderung Morichini's Angabe vollkommen richtig. Der gepülverte und mit Schwefelsäure übergossene Schmelz stieß bei der Erwärmung Dämpfe von Flußspathsäure aus, und eine mit Wachs überzogene und radirte Glasplatte, darüber gedeckt, wurde rauh geätzt, jedoch so schwach, daß man es nur in gewisser Richtung gegen das Licht wahrnehmen konnte. Dies veranlaßte mich, auch in den übrigen Knochen diese Säure zu vermuthen, die ich auch, wie ich im Folgenden erzählen werde, wirklich darin fand, wiewohl in etwas geringerer Menge als im Email.

In verschiedenen Versuchen Fourcroy's und Vauquelin's findet man sehr bedeutende Verschiedenheiten in Hinsicht des Gehalts an Gallerte in den Knochen: so fanden sie z. B. fast die Hälfte oder 0,47 in einem ein Jahr alten Knochen von einem erwachsenen Menschen, und 0,37 in einem, der ein Jahr vergraben gelegen hatte *). In Merat-Guillot's Versuchen mit Knochen verschiedener Thiere findet man auch große Abweichungen **). Es kam mir unwahrscheinlich vor, daß die Natur in diesen ziemlich gleichen Producten so bedeutend abweichen sollte, und ich vermuthete, daß, wenn man die ungleiche Menge von Feuchtigkeiten, welche die Knochen, nach dem ungleichen Zustande des Körpers im Augenblick des Todes, enthalten könnten, abzöge, d. h., wenn man

*) S. Horkel's Archiv für die thierische Chemie, Heft 1. S. 150 fgd. G.

**) S. v. Crell's Chem. Annalen, 1801. Bd. 2. S. 168 f. G.

nur wohl gereinigte und getrocknete Knochen, die in längerer Zeit an einem warmen Orte nichts mehr am Gewicht verloren, mit einander vergliche, man die Knochen jeder Thiergattung von ganz gleicher Beschaffenheit, und in verschiedenen Gattungen nur bei bedeutender Verschiedenheit der Thiere von bedeutend abweichender Zusammensetzung finden würde.

Die Arbeit, die ich hier vorlege, ist noch sehr wenig umfassend: es fehlet eine Vergleichung von Knochen aus mehrern verschiedenen Thierklassen, und von jungen und alten Individuen. Ich werde dies von Zeit zu Zeit nachholen; denn es erfordert eine Reihe von Analysen, womit man sich unmöglich auf einmal überhäufen konnte, und die ich vielleicht in einigen Jahren noch nicht vollenden könnte. Die Resultate, die ich hier mittheile, gründen sich alle auf viele, unter einander vergleichend angestellte, Versuche, die mehrmals wiederholt, und mit Knochen von verschiedenem Alter, von verschiedenen Individuen u. s. w. unternommen wurden, so daß man sie allgemein auf alle Knochen derselben Art, wie die analysirten, anwenden kann.

1. Menschenknochen.

Das Gefüge der Knochen ist theils dicht, Substantia compacta, theils zellig, Substantia cellularis. Erstere ist viel härter und schwerer zu zerbrechen, als letztere, und dies brachte mich auf die Vermuthung, daß in dieser ein größerer Gehalt von Knorpel (Gallerte) vorhanden sey.

A.

a. 100 Gran trockene zellige Substanz vom untern Ende des Schenkelknochen, in verdünnter Salpetersäure eingeweicht, ließ die knorpelige Substanz in eben solcher zelliger Gestalt zurück; sie schrumpfte beim Trocknen zusammen, wurde gelb, und wog 26,5 Gr. Derselbe Versuch mit

einem Rückenwirbel gab 28,3, und ein ander Mahl 30 Gr. Knorpel.

b. 500 Gran von einem getrockneten und in kleine Stückchen zerschlagenen Schenkelknochen, wurden in verdünnter Salzsäure eingeweicht, die in kleinen Portionen zugesetzt wurde, bis Sättigung eingetreten war. Nachdem die größern Stücke von der Säure gänzlich durchdrungen waren, wurde die Auflösung abgegossen. Die von dem sauren Kalksalze noch durchdrungenen Knorpelstückchen hatten die Farbe der Knochen, waren biegsam, und zeigten beim Zerreißen ein längs den Knochen gehendes fadiges Gewebe, das besonders in der Mitte derselben deutlich und fest war. Der Knorpel wurde nachher mehrmals in kalt Wasser eingeweicht, bis dieses kein Kalksalz mehr auszog, wodurch er fast ganz durchsichtig wurde. Beim Trocknen erhielt er eine dunkelere, etwas ins Braune fallende Farbe, wurde vollkommener durchsichtig, fast wie Hornplatten, und schrumpfte zusammen, mehr in der Länge und inwendig, als in der Breite und auf der Oberfläche. Das Gewicht betrug nach scharfem Trocknen 146 Gran oder 0,292.

Es ist aber unmöglich, auf diese Weise die ganze Menge des Knorpels zu bestimmen, denn die Säure löst stets einen kleinen Antheil auf, und dieser ist verschieden, je nach dem ungleichen Grade der Temperatur, der ungleichen mechanischen Zertheilung der Knochen, der Dauer des Versuchs und dem Grade der Concentration der Säure. Die Abweichungen zwischen 0,26 und 0,30 beweisen daher bloß eine Ungleichheit in der Menge des von der Säure aufgelösten Leims, aber nicht im Gehalt an Knorpel. Digerirt man Knochen bei einer Temperatur von 60° bis 80° in verdünnter Salzsäure, so werden sie von derselben gänzlich, fast ohne Rückstand, aufgelöst. Dieser Versuch diente mir indessen dazu, den Knorpel erde-

frei zu erhalten, und ihn auf sein Verhalten zu untersuchen:

c. 100 Gran von dem in b. erhaltenen Knorpel wurden drei Stunden durch in einem leicht verstopften Glaskolben mit Wasser gekocht, wodurch er aufschwoll und allmählig aufgelöst wurde; in der halbklaren Flüßigkeit schwammen einige Häufchen gleichsam zerrissener, in einander geschlungener Fasern, wovon die Flüßigkeit abgehellt wurde. Zwischen diesen Fasern fand ich nachher Klümpchen von Leim, die bloß erst aufgeschwollen, aber noch nicht aufgelöst waren, und worin man schwarze aderähnliche Verzweigungen wahrnahm, die sich unter dem Vergrößerungsglase als noch unzerstörte Blutgefäße, mit schwach gefärbtem Blute zeigten. Nachdem auch diese Leimklümpchen aufgelöst worden, blieb bloß die fasrige Substanz übrig, die, auf ein Filter gebracht, und im halbtrocknen Zustande unter dem Mikroskop untersucht, als ein Häuffel ausnehmend feiner Blutgefäße erkannt wurde. Wurde sie gelinde zwischen trocknem Papier gedrückt, und dieses dann vorsichtig auseinander geschlagen, so blieb sie an beiden Seiten des Papiers haften, zwischen welchen man nun ganz deutlich die ausgezogenen Aederchen mit ihren Verzweigungen sehen konnte. Beim Trocknen wurde sie dunkler, backte zusammen, und bildete eine harte, brüchige, schwach glänzende, in kaustischem Ammonium unauflösliche Masse, die 4 Gran, also 0,0113 der Knochen, wog. Der vom Wasser aufgelöste Leim wurde abgedunstet und gerann beim Erkalten zu einer Gelee. Zur Trockne gebracht und im Feuer behandelt, erhielt man davon die Erscheinungen, wie von thierischen Stoffen überhaupt, und es blieb eine Kohle zurück, die bei langsamem Verglühen im offenen Gefäße in Asche verwandelt wurde, welche aus salzsaurem Natron, phosphorsaurem Kalk, und einer unbedeutenden Spur kohlensaurem und schwefelsaurem Natron bestand. Der

in a. erhaltene Knorpel aus der Subst. cell. verhielt sich ebenso.

d. Um mich noch näher von der fasrigen Structur des Knochenknorpels und der Beschaffenheit seines kleinen Geäders zu überzeugen, weichte ich ein Stück einer in die Länge geklüfteten Schenkelröhre von einem Ochsen, ungefähr ½ Pfund (skålpund) wiegend, in verdünnter Salzsäure ein. Nachdem in acht Tagen der Knochen ungefähr bis auf ⅓ von der Säure durchdrungen war, stellte ich das Gefäß 12 Stunden durch auf einen warmen Ofen, damit in höherer Temperatur der letzte entblößte Leim aufgelöst würde. Die Auflösung blieb dabei trübe; der Knochen knisterte hier und da von dem kohlensauren Gas, das bei Mitwirkung der Wärme heftiger aus demselben entwickelt wurde, und die Oberfläche fand sich nach Auflösung des Leims mit einem sammtartigen Filz überzogen. Die Flüßigkeit wurde zum Abklären stehen gelassen, und jener Filz sodann durch ein Vergrößerungsglas betrachtet: man sah ganz deutlich diese kleinen unendlich feinen ästigen Blutgefäße aus dem Knochen, dessen Reproductionsproceß während des Lebens ihnen oblag, hervorkommen. Ein Theil davon war von selbst von dem Knochen abgegangen, und das übrige ließ sich ganz leicht absondern. An dem herausgenommenen und von Leim und den Blutgefäßen gereinigten Knochen, konnte man das faserige Gewebe ganz deutlich wahrnehmen: an einigen Stellen waren Faserstückchen von selbst losgegangen und hatten sich auswärts gebogen, und die übrigen konnte man der Länge nach in breitern oder schmälern Bündeln abtrennen, zum Beweise blättriger Zusammenfügung, wie das Gewebe der Knochen schon früher beschrieben worden. Je länger man das Abtrennen von außen fortsetzte, desto zäher wurden die Fasern, und zuletzt, wo die Knochenerde noch nicht ausgezogen

war, hafteten sie so fest zusammen, daß sie nicht weiter getrennt werden konnten.

e. Die Auflösung in Salzsäure wurde mit kaustischem Ammonium gefället, und der Niederschlag auf einem Filter mit lauem Wasser ausgewaschen, bis dieses geschmacklos ablief und mit Galläpfelaufguß nicht mehr auf Leim reagirte. Die abgelaufene Flüßigkeit wurde durch Galläpfelaufguß stark gefället, und enthielt also Leim. Salzsaurer Baryt bewirkte darin keinen Niederschlag, selbst nach mehreren Tagen nicht. — Der ausgewaschene Niederschlag wurde getrocknet, wobei er zu einer halbdurchsichtigen, rissigen, auf dem Bruche glasigen Masse zusammenbackte, die beim Glühen sich schwärzte, darauf violet wurde, dann blau und so immer heller, bis in einer Hitze, worin sie zu schmelzen anfing, die Farbe zuletzt ganz verschwand; den glasigen Bruch aber behielt sie immer. Kochte man den Niederschlag lange mit Wasser, oder digerirte man ihn mit kaustischem Kali, so verlor er an Gewicht, und das Wasser ließ beim Verdunsten Leim zurück. Er behielt dabei sein glasiges Ansehen, wurde aber beim Glühen etwas dunkler. Diese Versuche beweisen, daß der phosphorsaure Kalk große Verwandtschaft zum Leim habe; vielleicht ist diese Verwandtschaft bei der Bildung der Knochen wirksam, und die Knochenerde, die in dem Knorpel bei der Umwandlung in Knochen abgesetzt wird, eine wirkliche chemische Verbindung zwischen den erdigen Salzen und einem größern oder kleinern Theil von Leim, wovon der Knochen seine Festigkeit erhält; denn die Knochenerde, die aus einer leimfreien Auflösung gefället wird, backt nicht zu glasigen harten Stücken zusammen, wie jene.

Nach ältern Versuchen hatte ich Grund, zu vermuthen, daß Eiweiß ein Bestandtheil der Knochen sey, indem phosphorsaurer Kalk, der sich aus eiweißhaltigen Flüßigkeiten absetzt, stets eine Portion Eiweiß bindet;

und da sich in dem Knorpel nichts davon fand, so konnte man es bloß in dem oben beschriebenen Niederschlage suchen. Aber das Kali, womit man die darin befindliche thierische Substanz aufgelöst hatte, setzte bei der Sättigung mit einer Säure nicht das Mindeste ab; hingegen künstlich bereiteter, oder in der Harnblase natürlich abgesetzter *), eiweißhaltiger phosphorsaurer Kalk, läßt stets Eiweiß unaufgelöst zurück, selbst in siedender Salzsäure. Die Knochen enthalten demnach kein Eiweiß, wenigstens nur eine geringe Menge, die mit dem Blutwasser in ihren feinen Blutgefäßen zurückgeblieben seyn konnte.

B.

a. Hundert Gran wohlgetrockneten und feingestoßenen Knochens (vom Hüftknochen) wurden, bei einer Temperatur von + 14° so lange in verdünnter Salpetersäure erhalten, bis keine Luftblasen mehr aufzusteigen schienen, wenn das Gemenge, nachdem es eine Stunde gestanden, wieder umgerührt wurde, wozu 22 Stunden aufgiengen. Der dabei erlittene Verlust betrug 5 Gran.

100 Gran zellige Knochensubstanz, auf gleiche Weise behandelt, litt gleichen Verlust. Man würde hiernach den Gehalt der Knochen an kohlensaurem Kalk berechnen

---

*) Die Harnsteine, welche erdige Salze enthalten, bestehen gewöhnlich aus $\frac{2}{3}$ derselben und $\frac{1}{3}$ Eiweiß mit wenig Leim, die bei Auflösung der Steine in Säuren übrig bleiben. Ich habe dergleichen Steine untersucht, die plötzlich bei einem vorher gesunden 80jährigen Manne erzeugt wurden und seinen Tod verursachten. Sie bestanden aus 91,7 Eiweiß und 8,3 phosphorsauren Kalk und Talk. Kaustisches Kali entwickelte ein wenig Ammonium, das wahrscheinlich mit dem phosphorsauren Talk verbunden war, der damit in dergleichen Concretionen gewöhnlich als eine dreifache Verbindung vorkommt. Uebrigens hatten diese Steine eine weiße Farbe, fast wie schmutzige Kreidestücke, und alle äußern Charactere der Steine, die phosphorsauren Kalk zur Basis haben. B.

können, und die Analysen stimmen vortrefflich mit der Berechnung zusammen.

b. 500 Gran von trockenen Hüftknochen verloren, in einem Platintiegel bis zur Weiße gebrannt, 187 Gr. oder 0,374.

100 Gran Subst. cell. aus einer Kniescheibe verloren bei gleicher Behandlung 37,3.

c. Eine unbestimmte Menge feingepülverter weißgebrannter Knochen wurden in einem Platintiegel mit Wasser angefeuchtet und mit ungefähr gleich großer Menge Schwefelsäure übergossen. Ueber die Oeffnung des Tiegels wurde eine gewichste und radirte Glasplatte gelegt, und der Tiegel allmählig bis zum Schmelzen des Wachses erhitzt. Beim Abnehmen der Glasplatte entwich ein weißer Rauch, der deutlich nach Flußspathsäure roch. Die Glasplatte wurde durch Erhitzen vom Wachse befreiet, in warmem Seifenwasser gereinigt und getrocknet. Gleichwohl konnte man kein Zeichen von Aetzung wahrnehmen, wie man das Glas auch wenden mogte. Von ungefähr hauchte ich darauf, und sogleich erschien die Zeichnung, verschwand aber wieder mit der Feuchtigkeit, ohne die mindeste Spur von Ungleichheit in der Politur des Glases auf den von der Säure angegriffenen Stellen. Als jene Glasplatte abgenommen wurde, bedeckte ich die Oeffnung des Tiegels mit einer andern, die nicht mit Wachs überzogen worden; wie diese nach einer halben Stunde gleichfalls abgenommen wurde, fand ich einen deutlichen runden Fleck, der Oeffnung des Tiegels entsprechend, der durch die Einwirkung der Flußspathsäure weniger durchsichtig geworden, als der übrige Theil des Glases.

d. 1500 Gran weißgebrannte gepülverte Knochen wurden in einer tubulirten Glasretorte erst mit etwas Wasser zu einem Brei angerührt, und dann mit 1000 Gr., durch doppelt so viel Wasser verdünnter, Schwefelsäure übergossen. Nachdem das Aufbrausen und die Entwicke-

lung der Kohlensäure aufgehört hatte, wurde ein Kolben mit etwas Wasser vorlutirt, und bei gelindem Feuer im Sandbade so lange destillirt, bis beim Glühen des Bodens der Retorte, nichts mehr überging. Das Gewölbe der Retorte wurde stark angefressen und undurchsichtig. Während der Destillation umzog sich die aus dem Retortenhalse ablaufende Flüßigkeit mit Rändern von Kieselmehl, wovon man noch Spuren wahrnahm, nachdem die Retorte gereinigt und getrocknet worden. Die Flüßigkeit in der Vorlage war mit einer dünnen Kieselhaut überzogen, und schmeckte schwach sauer. Bei der Sättigung mit Ammonium schied sich nichts ab, bei nachherigem Verdunsten der salzigen Flüßigkeit aber wurde Kiesel gefället, der sich als eine weiche Rinde auf dem Boden des Gefäßes absetzte. Das Salz wurde im Wasser aufgelöst und mit Kalkwasser versetzt, wodurch ein Niederschlag entstand, der sich wie flußspathsaurer Kalk verhielt, und nach dem Glühen nahe 4 Gran wog. Ich wiederholte den Versuch, mit einigen Abänderungen, noch einmal mit demselben Erfolg; um aber die ganze Menge von Flußspathsäure zu erhalten, die ich in dem ersten Versuche durch einige Umstände zum Theil verloren zu haben glaubte, versuchte ich, das Ammoniumsalz mit salpetersaurem Kalke zu fällen, wobei ich nachher durch salpetersaures Silber die Gegenwart von Salzsäure entdecken konnte. Aber der Ausschlag war jetzt noch geringer. Nachdem der flußspathsaure Kalk sich abgesetzt hatte, wurde die Flüßigkeit filirirt und mit salpetersaurem Silber versetzt, wodurch ein starker Niederschlag entstand, der bald braun wurde, und getrocknet 13 Gran wog. Mit Schwefelsäure übergossen und erhitzt wurde er zersetzt, und stieß saure Dämpfe aus, die Glas ätzten; er bestand demnach zum großen Theil aus flußspathsaurem Silber. Ich fand nachher durch Gegenversuche mit flußspathsaurem Kali, daß diese Salze weniger vollständig durch Kalksalze, als

durch salpetersaures Silber zersetzt werden. — Die Knochen enthalten demnach Flußspathsäure; ihre Menge konnte ich aber in diesen Versuchen nicht bestimmen.

e. Es wurde mir sehr wahrscheinlich, daß die Knochen außer der Phosphorsäure, Kohlensäure und Flußspathsäure, auch Schwefelsäure und Salzsäure enthalten mögten, die man in diesem Falle durch Ausziehung mit Wasser würde erhalten können, da sie mit der Base der Knochenerde auflösliche Salze bilden. Ich übergoß daher ½ Pfund gröblich gepülverte weißgebrannte Knochen mit 1 Kanne (8 Pfund) kochendem Wasser, und ließ das Gemenge 24 Stunden in einer Hitze von 60° digeriren. Die erhaltene Auflösung war schwach alkalisch; beim Verdunsten setzte sich ganz allmählig eine halb krystallinische Kalkrinde auf dem Boden und an den Seiten der Schale ab, und bis zur Trockne abgedunstet gab sie eine Salzmasse, die ungefähr 30 Gran wog. Kochender Alkohol, womit sie behandelt wurde, nahm 2 Gr. salzsaures Kali daraus auf. Der Rückstand wurde mit Essigsäure übergossen, die ihn, ohne etwas unaufgelöst zu lassen, mit Aufbrausen aufnahm; das Kalksalz war demnach kein Gyps, sondern kohlensaurer Kalk. Die essigsaure Auflösung wurde zur Trockne abgedunstet, und das Salz mit Alkohol behandelt, der 5 Gran unaufgelöst zurückließ, die nach Wiederauflösung in Wasser von salpetersaurem Baryt, aber nicht von salpetersaurem Kalk gefället wurden. Die durch salpetersauren Baryt gefällete Auflösung schoß beim Verdunsten zu würfligen Krystallen an: es war demnach schwefelsaures Natron gewesen, ohne Beimischung von Phosphorsäure oder Kali.

Das vom Alkohol aufgenommene Salz wurde zur Trockne abgedunstet und geglühet. Die Masse gab durch Auslaugen 20 Gran Natron; und die rückständige Kohle durch Einäschern einige Gran kohlensauren Kalk.

Als ich diesen Versuch mit kleinern Mengen von 100 bis 500 Gran abgeändert wiederholte, so verhielt sich die Auflösung stets wie Kalkwasser, setzte eine Haut auf der Oberfläche ab u. s. w. Die Ursache dieser Verschiedenheit im Verhalten, gegen das in dem beschriebenen Versuche, liegt darin, daß das Wasser jetzt eine im Verhältniß zu der Menge des Kalks starke Portion kaustisches Natron aufnahm, das auf der Oberfläche Kohlensäure anzog, die sich allmählig auf die ganze Masse vertheilte, worauf der kohlensaure Kalk nach und nach zu Krystallen anschoß, gerade so, wie eine verdünnte Auflösung von salzsaurem Kalk, die mit kaustischem Ammonium versetzt worden, und an freier Luft stehen gelassen wird: die Oberfläche bekommt kaum eine Spur von Haut, aber die innere Seite des Gefäßes ist nach einigen Tagen mit kleinen glänzenden Krystallen von kohlensaurem Kalk besetzt.

Diese Versuche haben demnach gezeigt, daß die Knochen auch Schwefelsäure und Salzsäure enthalten; die eigentliche Menge derselben hat sich zwar daraus noch nicht ergeben, weil sie zu diesem Zwecke nicht mit hinlänglicher Genauigkeit angestellt sind: indessen so viel ist auf jeden Fall klar, daß sie gar sehr geringe ist. Was die Salzsäure betrifft, so gehört sie wahrscheinlich einer kleinen Portion Kochsalz zu, die beim Tode mit dem Blutwasser in dem Geäder der Knochen zurückblieb.

Löst man frische ungebrannte Knochen in einer Säure auf, und versetzt die Auflösung mit salpetersaurem Baryt, so entsteht keine Spur von Niederschlag. Da frische Knochen demnach keine Schwefelsäure enthalten, so mußte sie erst während des Verbrennens aus Schwefel, der einen Bestandtheil des Knorpels ausmacht, gebildet worden seyn, und man kann sie daher nicht zu den Bestandtheilen der Knochen rechnen. Der Gehalt an Schwefelsäure in den gebrannten Knochen steigt nicht über 0,001.

Die Salzsäure und Schwefelsäure gehören demnach nicht zur Mischung der Knochen.

Das freie Natron, welches das Wasser aus den gebrannten Knochen auszieht, stammte aller Wahrscheinlichkeit nach von den Flüßigkeiten der Knochen ab; da man aber durch Auslaugen nicht ⅓ von dem erhalten kann, das man durch eine vollständige Analyse abscheidet, so ist es auch sehr wahrscheinlich, daß der übrige starke Antheil den Knochen selbst, als ein constituirender Bestandtheil der Knochenerde, angehört.

C.

a. 100 Gr. weißgebrannte Knochen lösten sich unter schwachem Aufbrausen in verdünnter Salzsäure auf, und verloren dabei nahe zwei Gran am Gewicht. In mehreren ungleichen Versuchen blieb das Resultat immer dasselbe. Weißgebrannte Knochen, die keiner zu hohen, bis zum Schmelzen gehenden Temperatur ausgesetzt wurden, enthalten demnach ungefähr 0,02 Kohlensäure. Ich versuchte auch, durch Behandlung mit Essigsäure, den freien und kohlensauren Kalk aufzulösen, so daß der phosphorsaure zurück bliebe: aber auch, wenn das Gemenge bis zur Trockne gebracht wurde, fand sich nachher doch ein großer Theil des Kalks unaufgelöst, der nachher beim Zusatz einer stärkern Säure mit Aufbrausen aufgenommen wurde.

b. Die salzsaure Auflösung wurde warm mit ätzendem Ammonium, etwas in Ueberschuß zugesetzt, gefället, der Niederschlag auf ein Filter gebracht, und erst mit kaltem, nachher mit kochendem Wasser gut ausgewaschen. Das Ablaufende wurde trübe, und setzte, theils im Trichter, theils erst in der Flüßigkeit ein weißes Pulver ab, das ich für eine dreifache Verbindung von Phosphorsäure, Talkerde und Ammonium ansah, bei näherer Untersuchung aber als bloßen phosphorsauren Kalk erkannte.

Ich fand nachher, daß diese Erscheinung allemal eintritt, wenn eine unverdünnte Auflösung mit kaustischem Ammonium versetzt wird, wodurch der Niederschlag sich zu Klumpen sammelt, worin ein Theil der sauren Flüßigkeit zurückgehalten wird. — Das nach dem Filtriren Niedergefallene wurde mit dem auf dem Filter Gebliebenen vereinigt; getrocknet und geglühet wog das Ganze 86 Gr. In einigen vergleichenden Versuchen fand ich das Gewicht nie größer, und nie unter 83, es mogte übrigens von der dichten oder zelligen Knochensubstanz angewandt worden seyn.

c. Da die in den vorhergehenden Versuchen B. c. d. gefundene Flußspathsäure nothwendig mit Kalk vereinigt seyn mußte, so konnte sie nicht anders, als in diesen 86 Gran enthalten seyn. Ich übergoß daher den Niederschlag mit gleich viel concentrirter Salpetersäure, rauchte bis zur Trockne ab, und glühete das Salz, wobei zuerst die Flußspathsäure ausgetrieben wurde, und nachher, beim Glühen des Salzes, auch die Salpetersäure. Der geglühete Rückstand wurde gepülvert und einige Stunden mit Essigsäure gekocht, welche die freie Kalkerde auflöste, und 82,5 Gr. phosphorsauren Kalk unaufgelöst zurückließ. Kaustisches Ammonium fällete aus der essigsauren Auflösung nichts, kohlensaures Kali aber 4 Gr. kohlensauren Kalk, die ungefähr 2,16 reine Kalkerde enthalten, die, da nach Scheele der wasserfreie Flußspath aus 16 Theilen Säure und 57 Theilen Kalkerde besteht, 3 Granen geglüheten Flußspaths gleich kommen.

Ich bin jedoch keinesweges mit dieser Bestimmungsweise der Menge der Flußspathsäure zufrieden, muß indessen bekennen, daß ich keine bessere fand. Ich versuchte, auf gleiche Weise die Schwefelsäure anzuwenden, und sodann den nach dem Glühen zurückbleibenden Gyps in Wasser aufzulösen: ich erhielt auch ungefähr dasselbe Resultat, aber es wurde zur Auflösung des Gypses eine

so lange fortgesetzte Digestion erfordert, daß ich die erstere Methode vorzog. Als ich statt deren die Salpetersäure allein anwandte, ohne das Salz zu glühen, erhielt ich ein saures Salz, das ebenfalls, nachdem die Auflösung mit Ammonium übersättigt und nachher von dem ausgeschiedenen phosphorsauren Kalk abgesondert worden, mit kohlensaurem Kali einen jedoch viel reichlichern Niederschlag gab, als nach allen übrigen Versuchen von der Flußspathsäure herrühren konnte. 86 Gran gefällete Knochenerde gaben mir auf diese Weise fast 20 Gran kohlensauren Kalk, die ungefähr 14 flußspathsauren andeuten würden.

Nach jenem Versuche enthalten demnach die 86 Gr. durch kaustisches Ammonium gefällete Knochenerde 83 Gr. phosphorsauren und 3 Gr. flußspathsauren Kalk.

d. Der Niederschlag, der sich (b.) aus dem warmen Aussüßwasser absetzte, und Anfangs von mir für ein Talksalz gehalten wurde, gab mir Veranlassung, ehe ich noch davon in einer zur Untersuchung zureichenden Menge gesammelt hatte, die Knochen auf diese Erde zu prüfen, Vauquelin's und Fourcroy's entgegenstehendem Versuche ungeachtet *). Ich behandelte daher 100 Gran von der aus der Auflösung in Salzsäure durch Ammonium gefälleten Erde mit kaustischem Kali, süßte sie nachher gut aus, und digerirte sie mit Essigsäure. Aus der Essigsäure erhielt ich, als sie kochend mit kohlensaurem Kali versetzt wurde, einen höchst geringen Niederschlag, der mit Schwefelsäure Gyps gab. Auf diese Weise läßt sich demnach keine Talkerde auffinden. Die kaustische Lauge, mit Salzsäure im Ueberschuß versetzt, ließ auf den Zusatz von kohlensaurem Kali gar nichts fallen. Die Knochen enthalten also keine Thonerde.

---

*) Man sehe die oben citirte Abhandl. im N. allg. Journ. der Chemie, Bd. 1. S. 560. G.

e. 150 Gran niedergeschlagene Knochenerde wurden mit 50 Gran essigsaurem Blei, das in 2 Unzen Wasser aufgelöst worden, gekocht; nachdem die Flüssigkeit allen Bleigeschmack verloren hatte, wurde sie abgeschieden, zur Trockne verdunstet, der Rückstand mit Schwefelsäure übergossen und geglühet. Aus der geglüheten Masse zog Wasser bloß etwas Gyps aus. Die mit essigsaurem Blei gekochte Knochenerde wurde mit frischen Portionen desselben digerirt, die nach und nach zugesetzt wurden, bis die letzte nach einige Zeit fortgesetztem gelinden Kochen ihren süßen zusammenziehenden Geschmack nicht mehr verlor. Das Ganze wurde nun auf ein Filter gebracht, das phosphorsaure Blei ausgewaschen, die Auflösung mit dem Waschwasser zur Trockne gebracht, Schwefelsäure zugesetzt und geglühet. Wasser, womit der Rückstand aufgeweicht wurde, erhielt einen schwach bittern Geschmack, und gab beim Verdunsten einige undeutliche Krystalle von Bittersalz. Nach Auflösung in Wasser und Versetzung mit Ammonium fällete phosphorsaures Natron das dreifache Salz aus Ammonium, Talkerde und Phosphorsäure, das nach dem Glühen 2 Gran phosphorsauren Talk gab. Dieser hatte indessen, nach ausgetriebenem Ammonium, einen geringen Ueberschuß von Phosphorsäure, der jedoch bei der geringen Menge des Ganzen nicht sehr in Betrachtung kommt. Dies giebt nun auf 100 gebrannter Knochen einen Gehalt von 1,14 phosphorsaurem Talk, der von der in c. gefundenen Menge an phosphorsaurem Kalk abzuziehen ist.

f. Ich änderte nun den Versuch in der Art ab, daß ich 150 Gr. zerstoßener frischer Knochen in verdünnte Salpetersäure that, und nach völliger Auflösung der Knochenerde die Auflösung mit essigsaurem Blei versetzte, so lange als noch ein Niederschlag erfolgte. Dieser wurde auf einem Filter ausgewaschen, das Durchgelaufene abgedunstet, und dann behandelt, wie eben gedacht worden.

Die

Die Masse stieß dabei zuerst Flußspathsäure, nachher Salpetersäure aus, und gab 1,75 phosphorsauren Talk, also etwas mehr, als im vorigen Versuch mit gebrannten Knochen.

g. Die Auflösung, woraus vorhin die erdigen Verbindungen durch ätzendes Ammonium geschieden worden (b.), wurde mit sauerkleesaurem Ammonium gefället, der Niederschlag ausgewaschen, getrocknet und verglühet. Es wurden etwas über 10 Gran reine Kalkerde erhalten, die ohne Aufbrausen von Schwefelsäure aufgenommen wurde; nachdem die Flüßigkeit verdunstet und durch Glühen die überschüssige Säure verjagt worden, zeigte der Rückstand, nach dem Kochen mit Wasser und Verdunsten der Auflösung keine Spur von Bittersalz; die Kalkerde war also frei von Talkerde. In einem der Versuche erhielt ich bis 11,5 reine Kalkerde.

h. Die mit kleesaurem Ammonium gefällete Flüßigkeit gab durch Abrauchen bis zur Trockne und Glühen 3,5 Gran geschmolzenes Kochsalz. In einem größern Versuche mit 1000 Gran gebrannten Knochen erhielt ich 35,5 Gran davon, die sich dann mit größerer Genauigkeit untersuchen ließen. Die Auflösung in Wasser schoß beim Selbstverdunsten gänzlich zu Kochsalz an; salzsaurer Kalk bewirkte darin keinen Niederschlag, salzsaurer Baryt einen kaum merklichen, so daß demnach keine Phosphorsäure und nur eine Spur von Schwefelsäure darin vorhanden ist. Nach Abzug eines sehr kleinen Antheils, den die Knochen schon fertig gebildet enthalten, wird das übrige für das Natron zu rechnen seyn, das einen Bestandtheil der Knochen ausmacht. Da nach Rose's Versuchen 100 Theile wasserfreies Kochsalz 56,8 Natron enthalten *), so werden in jenen 35 Gr. dessen

*) Neues allg. Journ. der Chem. Bd. 6. S. 32. G.

20 sich befinden, welches 0,02 vom Gewicht der gebrannten Knochen beträgt.

100 Theile gebrannter Knochen bestehen demnach aus:

Phosphorsaurem Kalk	81,9
Flußspathsaurem Kalk	3,0
Kalkerde	10,0
phosphorsaurem Talk	1,1
Natron	2,0
Kohlensäure	2,0
	100.

In verschiedenen Versuchen, wo auch im Einzelnen geringe Abweichungen Statt fanden, hatte ich 1 bis 1,5 Gran Verlust, vor welchem man indessen in einer so einfachen Analyse sich recht gut in Acht nehmen kann, besonders wenn man die Vorsicht anwendet, sich gewogener Filter zu bedienen.

Da 100 Gr. trockne frische Knochen beim Weißbrennen nahe 63 Gran zurücklassen, so müssen diese zusammengesetzt seyn aus:

Phosphorsaurem Kalk	51,04
Flußspathsaurem Kalk	2,00
Kalkerde	6,30
phosphorsaurem Talk	1,16 *)
Natron	1,20
Kohlensäure	1,30
	6300.

Diese 6,30 Kalkerde erfordern, nach Bucholz's Versuchen **), 4,9 oder ungefähr 5 Gr. Kohlensäure zur Sättigung, um damit kohlensauren Kalk zu bilden, gerade so viel, als gepülverte Knochen bei ihrer Auflösung in Säuren verloren (B. a.). Von diesen 5 Gran die obigen

*) Nach Vers. C. f.

**) Neues allg. Journ. der Chem. Bd. 4. S. 410 fg. G.

1,3 abgezogen, besteht der Verlust, den die Knochen beim Brennen erleiden, in 3,7 Gr. Kohlensäure und 33,3 Gr. Knorpel, Blutgefäße und Wasser.

Trockne frische Knochen bestehen demnach aus

Knorpel, der in Wasser gänzlich auflöslich ist, mit Einschluß des Krystallwassers der erdigen Salze	32,17
Geäder, zu der Organisation des Knochens gehörig	1,13
Phosphorsaurem Kalk	51,04
Flußspathsaurem Kalk	2,00
Kohlensaurem Kalk	11,30
Phosphorsaurem Talk	1,16
Natron, mit einer unbestimmbaren kleinen Menge salzsaurem Natron	1,20
	100,00

Daß die Natur sich nicht an diese Brüche binde, versteht sich von selbst; die Abweichungen indessen, die sie sich von den hier angegebenen Verhältnißmengen erlaubt, werden sicher nur unbedeutend seyn, wenn nicht Krankheiten vorhanden sind.

Ehe ich zu den übrigen Knochenarten übergehe, glaube ich der Aehnlichkeit gedenken zu müssen, die man in der Mischung der gebrannten Knochen und des derben Apatits aus Estremadura in Spanien, wovon uns B. Pelletier und Donadei eine Analyse gegeben haben, wahrnimmt. Letzterer besteht nach ihnen aus

Phosphorsäure	34,0
Kohlensäure	1,0
Kalkerde	59,0
Salzsäure	0,5
Flußspathsäure	2,5
Kiesel	2,0
Eisenoxyd	1,0
	100.

Hiervon vermißt man bloß das Eisen und die Kieselerde in den Knochen, und man weiß, wie leicht solche in so geringer Menge zufällige Bestandtheile von Mineralien werden. Ziehet man 10 Theile Kalkerde für den in den Knochen befindlichen freien Kalk ab, so bleiben noch 49. Diese bedürfen nach Fourcroy 35,5 Phosphorsäure zur Sättigung, oder 34 Phosphorsäure und ungefähr 1,5 Flußspathsäure, und bilden damit, 84,5 phosphorsauren und flußspathsauren Kalk. Die folgende Nebeneinanderstellung dient nun zur Vergleichung:

	Gebrannte Knochen.	Apatit.
Phosphorsauren und flußspathsauren Kalk	83 — 86,0 Gr.	84,5
Reiner Kalk	10,0	10,0
Kohlensäure	2,0	1,0
Salzsäure	eine Spur	0,5
Natron	2,0	0,0
Kieselerde	—	2,0
Eisenoxyd	—	1,0
	100	100

Die Talkerde und das Natron konnten, wie leicht einzusehen ist, von jenen Chemikern leicht übersehen werden, oder sie können auch später in derselben Revolution, welche diese Gebirgsmassen zusammenhäufte, fortgeführt worden seyn; die Menge der Flußspathsäure ist vielleicht auch etwas zu groß angegeben; ein Umstand, worüber man sich nicht wundern darf, da es damals unter den Chemikern noch nicht Gebrauch war, den Verlust zu berechnen.

Diese Gebirgsmasse rührt demnach sehr wahrscheinlich von ehemaligen Knochen her, die durch Brennen von ihrem Gehalt an Knorpel befreiet worden; denn hätte bloß die Zeit auf dieselben gewirkt, so hätte dieser wohl allmählig zerstört worden seyn können, aber die Knochen-

erde hätte dann ganz ihren Gehalt an Kohlensäure behalten müssen.

2. Menschenzähne.

A. Der knochige Theil davon.

Der knochige Theil der Zähne unterscheidet sich sehr merklich sowohl in Betreff seiner Härte, als seiner Farbe und Form, von den übrigen Knochen. Es war daher wahrscheinlich, daß er auch in der Mischung davon abweichen würde.

Frisch besitzt er auf den dünnen Kanten einen gewissen Grad von hornartiger Durchsichtigkeit, und erfordert zum Zerbrechen eine sehr große Kraft. Trocknet man ihn einige Stunden in einem gut geheitzten Ofen, so wird er härter, spröder, leichter zerbrechlich, und zeigt einen glatten, fast glasartigen Längen-Bruch, wogegen er bei den übrigen Knochen rauh und uneben ist. Es ist geringere Kraft erforderlich, ihn in die Länge zu theilen, als in die Quere. So weit er über die Kinnlade heraussteht, ist er mit Schmelz überzogen, und unten in den Zahnladen mit einer eigenen knochenartigen Haut, die man erst beim Einweichen in Säuren gewahr wird. Sie läßt sich dann leicht abschaben, und läßt die vorher rauhe Wurzel glänzend zurück, wie die vom Email bedeckte Krone.

a. 100 Gran von dem knochigen Theil der Zähne, gröblich zerstoßen, wurden, in einer Temperatur von $+7°$, in verdünnte Salzsäure gethan. Nach 14 Tagen waren auch die größten Stücke erweicht, und sämmtlich in einen halbdurchsichtigen, weißen, glatten und glänzenden Knorpel verwandelt, woran man gar kein faseriges Gewebe bemerken konnte, der nach dem Auswaschen und Trocknen gelblich und halbdurchsichtig wurde, und 23,5 Gran wog. Nach lange fortgesetztem Kochen löste er sich im Wasser auf, jedoch schien dies schwerer zu geschehen, als

bei dem in den vorigen Versuchen beschriebenen. Es blieb eine Menge feiner Blutgefäße zurück, die durchs Gewicht nicht bestimmt werden konnte.

Die salzsaure Auflösung wurde von Gallläpfelaufguß gefället, und verhielt sich gänzlich, wie die 1. A. e. beschriebene. Salzsaurer Baryt ließ sie unverändert.

b. 100 Gran derselben Substanz, bis zur Weiße im Platintiegel gebrannt, verloren 30 Gr. am Gewicht; in einem andern Versuche 150 Gran gleichmäßig 45 Gr. Der Verlust ist also um 0,07 geringer, als die übrigen Knochen beim Weißbrennen erleiden.

c. 100 Gran dieser gebrannten Knochensubstanz lösten sich mit sehr schwachem Aufbrausen, bei einem Verlust von kaum ½ Gran, in verdünnter Salzsäure auf. Die durch Ammonium gefällete Auflösung gab an ausgewaschenem, getrocknetem und geglühetem Niederschlag 92 Gr. In mehreren Gegenversuchen variirte er zwischen 90 und 93.

d. Nach der im Vorigen angegebenen Weise auf Flußspathsäure und Talkerde geprüft, fanden sich darin ungefähr 3 Gran flußspathsaurer Kalk und 1,5 phosphorsaurer Talk.

e. Die mit Ammonium gefällete Flüßigkeit wurde durch kleesaures Ammonium niedergeschlagen; der Niederschlag gab nach dem Auswaschen und Glühen 4 Gran Kalk. Die über demselben gestandene Flüßigkeit, zur Trockne verdunstet und geglühet, gab 4,5 Gr. geschmolzenes Kochsalz, welche etwas mehr als 2 Gran Natron andeuten. In andern Versuchen erhielt ich fast 5 Gran reine Kalkerde und nur 3,5 Gr. geflossenes Kochsalz.

100 Gr. der weißgebrannten Knochensubstanz der Menschenzähne bestehen demnach aus:

Phosphorsaurem Kalk	88,5
Flußspathsaurem Kalk	3,0
Reinem Kalk	4,5
Phosphorsaurem Talk	1,5
Natron	2,0
Kohlensäure	0,5
	100

Da 100 Gr. der Knochensubstanz im Glühen 30 Gr. verloren, und die übrig gebliebenen 70 Gr. bestehen aus:

Phosphorsaurem Kalk	61,95
Flußspathsaurem Kalk	2,10
Reinem Kalk	3,15
Phosphorsaurem Talk	1,05
Natron	1,40
Kohlensäure	0,35
	70,00

wovon die 3,15 Kalkerde 5,30 wasserfreiem kohlensauren Kalk, oder 2,15 Kohlensäure entsprechen, welcher letztern die gebrannte Knochensubstanz nur 0,35 zurückhalten, so müssen von den 30,0 beim Brennen verloren gegangenen 1,8 Kohlensäure seyn und die übrigen 28,2 bleiben für den Knorpel, Blutgefäße und Wasser.

100 Theile Knochensubstanz von Menschenzähnen bestehen demnach aus:

Knorpel, Blutgefäßen und Krystallisationswasser der erdigen Verbindungen	28,00
Phosphorsaurem Kalk	61,95
Flußspathsaurem Kalk	2,10
Kohlensaurem Kalk	5,30
Phosphorsaurem Talk	1,05
Natron mit einer geringen Menge Kochsalz	1,40
	100,00

B. Schmelz der Menschenzähne.

Fourcroy und Vauquelin haben uns eine Analyse des Schmelzes gegeben*), nach der er aus 0,729 phosphorsaurem Kalk und 0,271 Leim bestehen soll; wer aber nur einmal einen Zahn in einer Säure gesehen hat, und das Email mit Aufbrausen sich auflösen sahe, findet leicht, daß wenigstens ein Bestandtheil desselben, der kohlensaure Kalk, übergangen seyn müsse. Morichini gab eine andere**), nach welcher 0,20 Leim, und zum übrigen phosphorsaurer Kalk und Talk, flußspathsaurer und kohlensaurer Kalk, und zugleich Thonerde vorhanden seyn sollen. Hatchett dagegen hat in einer Arbeit über die Schalthiergehäuse im Vorbeigehen bemerkt, der Schmelz enthalte gar keinen Leim***). Ich war begierig, die Zusammensetzung dieser Substanz kennen zu lernen, die in den damit angestellten Versuchen so berühmten Chemikern so bedeutende Abweichungen gezeigt hatte.

Der Schmelz bildet eine harte Substanz von schneeweißer, bisweilen etwas ins Blaue fallender Farbe, die den knochigen Theil des Zahnes, anstatt der Beinhaut, bis dahin, wo er von der Kinnlade aufgenommen wird, umgiebt. Auf dem schneidenden Theile des Zahns ist er am dicksten, an den Seiten nimmt er an Dicke ab, und ist da, wo der Zahn in die Kinnlade tritt, ganz dünn. Der knochige Theil bildet unter dieser Bekleidung einen nach der ungleichen Dicke des Zahns mehr oder weniger runden Kopf, der bei den Ochsenzähnen hervorstehende Spitzen hat. Auf dem Bruche zeigt der Schmelz ein faseriges Gefüge, und besteht aus auseinander laufenden

*) Horkel's Archiv für die thierische Chemie, 1 Bd. 2 Hft. S. 284. G.

**) Neues allg. Journ. d. Chem. B. 5. S. 625. G.

***) Horkel's Archiv für die thierische Chemie, Hft. 1. S. 65. G.

Strahlen, die von der Knochensubstanz des Zahns ausgehen. So lange der Zahn noch seine natürliche Feuchtigkeit hat, läßt sich der Schmelz fast gar nicht von der Knochensubstanz abtrennen; setzt man ihn aber einer plötzlichen und starken Hitze aus, die jedoch nicht so weit gehet, daß sie zerstörend wirkte, so löst er sich davon los, und man kann ihn mit einer Zange absprengen. Läßt man den Zahn lange in der Wärme, so trocknet er gänzlich aus, wird dann überall gleichmäßig spröde, und läßt sich leicht zerbrechen, ohne daß man den Schmelz abtrennen kann. Wirft man Zähne in einen erhitzten Tiegel, so springt der Schmelz mit starkem Knistern ab und zerfällt in kleine Stücke.

a. 50 Gran Schmelzstückchen, welche von kleinen Knochensplittern, die ihnen vielleicht anhingen, wohl ausgelesen waren, wurden in verdünnte Salzsäure gethan, und verloren darin 1,75 Kohlensäure, die unter gelindem Aufbrausen entwich. Es blieben, außer einigen bräunlichen Häutchen, vier oder fünf kleine durchsichtige Knorpelstückchen zurück, die beide, ihrer Anzahl und ihrer äußern Beschaffenheit nach, deutlich zeigten, daß sie der Knochensubstanz angehörten, die aller Sorgfalt ungeachtet nicht ganz genau abgesondert werden konnte; alle zusammen wogen getrocknet 0,5 Gr. Die geringe Menge, die ich mir nur vom Schmelz verschaffen konnte, erlaubte mir nicht, diesen Versuch genauer und mit größern Mengen anzustellen.

b. Die salzsaure Auflösung wurde mit kaustischem Ammonium gefället, der Niederschlag aufs Filter gebracht und ausgewaschen, er backte beim Trocknen nicht zusammen, schwärzte sich zwar etwas beim Glühen, wurde aber nicht blau oder glasig, sondern verwandelte sich in eine schneeweiße, leichte Erde, ganz der aus gebrannten Knochen gleich. Es war also fast gar kein Leim darin enthalten gewesen. Das Gewicht betrug 45 Gran

oder 0,90. Mit Kali behandelt gab sie nicht die geringste Spur von Thonerde.

c. Die überstehende Flüßigkeit gab durch Behandlung mit sauerkleesaurem Ammonium etc. etwas über 2 Gran reine Kalkerde.

d. Die überstehende Flüßigkeit hielt keinen Leim, denn zur Trockne abgedampft, und geglüht, wurde das Salz nicht schwarz; es blieb aber, nachdem das salzsaure Ammonium entwichen war, etwas Kochsalz zurück.

e. 100 Gran ziemlich knochenfreies Email wurde in einem bedeckten Tiegel gebrannt, bis es zu glühen anfing und das Knistern aufhörte. Es war nun auf der Oberfläche schwarz geworden, besonders auf der Berührungsseite mit der Knochensubstanz; inwendig war es hellgrau. Es wurde hierauf eine Stunde im offenen Tiegel stark geglüht, ohne es dadurch zu vollkommener Weiße bringen zu können. Der aschgraue Rückstand wog 94,5 Gran; es war also ein Verlust von 5,5 Gran.

f. Diese lösten sich, unter einem kaum bestimmbaren Verlust von Kohlensäure in verdünnter Salzsäure auf. Der durch Fällung mit Ammonium etc. erhaltene Niederschlag wog 90 Gr. Diese, auf die im Vorigen angegebene Art untersucht, gaben 3,2 flußspathsauren Kalk, ungefähr 1,5 phosphorsauren Talk und 85,3 phosphorsauren Kalk.

g. Aus der Flüßigkeit von f. fällete sauerkleesaures Ammonium einen Niederschlag, der 4,5 reine Kalkerde gab, welche 3,5 Kohlensäure erfordern, die man daher von dem Verlust beim Glühen des Emails abziehen muß. Es bleiben dann noch 2 Gr. für die verbrennlichen Stoffe und Krystallwasser übrig.

h. Die mit sauerkleesaurem Ammonium gefällete Flüßigkeit gab beim Verdunsten und Glühen eine geringe Menge Kochsalz, die nicht durchs Gewicht bestimmt werden konnte.

100 Gran Schmelz von Menschenzähnen bestehen demnach aus:

Phosphorsaurem Kalk	85,3
Flußspathsaurem Kalk	3,2
Kohlensaurem Kalk	8,0
Phosphorsaurem Talk	1,5
Braunen Häuten, Natron, Wasser und etwas zufällig anhängendem Knorpel von der Knochensubstanz.	2,0
	100,0

Man siehet in diesen Versuchen deutlich den Grund von der Verschiedenheit zwischen den Knochen und der Knochensubstanz der Zähne, sowohl in Hinsicht auf ihre Härte, als die Länge ihres Lebens. Die Knochen enthalten mehr Knorpel, eine bedeutendere Menge Blutgefäße, und ein größeres Verhältniß von kohlensaurem Kalk. Sie werden daher leichter von den Flüßigkeiten durchdrungen, und haben einen höhern Grad von Organisation. Die Knochensubstanz der Zähne dagegen enthält eine geringere Menge Knorpel und weniger Blutgefäße, aber eine reichlichere Menge phosphorsauren Kalk, und wird daher härter: aber sie besitzt auch ein geringeres Leben, das, wenn die Knochenerde mit den Jahren die Uebermugt zu erlangen anfängt, verlischt, und einen todten wackelnden Zahn zurückläßt. Daher verlieren bejahrte Personen ihre Zähne, während die übrigen Knochen bei ihnen sich allmählig der ursprünglichen Mischung der Knochensubstanz der Zähne nähern. Am Schmelz vermißt man alle Zeichen von Organisation, man kann ihn als eine todte steinige Substanz außerhalb des Zahns ansehen, und er ist nichts anders als Knochensubstanz ohne Knorpel.

3. Ochsenknochen.

a. 300 Gran fein gepülverte frische Ochsenknochen verloren bei der Auflösung in verdünnter Salzsäure

5,25 Gran, oder 1,75 auf 100, an entwichener Kohlensäure.

b. 100 Gran frische, gröblich zerstoßene Ochsenknochen gaben in verschiedenen Versuchen zwischen 28 und 31 Gran Knorpel, der sich in Allem wie der aus Menschenknochen verhielt.

c. 100 frische Knochen verloren beim Trocknen auf einem warmen Ofen 0,07 an Gewicht.

d. 100 Theile von den auf diese Weise getrockneten Knochen verloren durch Weißbrennen in verschiedenen Versuchen 31,5, 33,0, 35,25, ohne daß diejenigen, die am wenigsten verloren hatten, durch neues Glühen die mindeste Gewichtsveränderung erlitten.

e. 100 Gran weißgebrannte Knochen verloren bei der Auflösung in verdünnter Salzsäure in verschiedenen Versuchen 0,75, 1, 2 und 3 Gran am Gewicht, wobei gleichwohl nicht immer die, welche beim Weißbrennen das Wenigste verloren hatten, die meiste Kohlensäure gaben. Oefters entwickelte sich dabei auch theils Blausäure, theils Schwefelwasserstoffgas.

f. Die salzsaure Auflösung von dem letztern Versuch, der die meiste Kohlensäure gab, mit kaustischem Ammonium gefället, lieferte 90 Gran gewaschenen und geglüheten Niederschlag.

g. Diese 90 Gr. entwickelten, bei der Behandlung mit concentrirter Salpetersäure in höherer Temperatur, einen stärkern Geruch nach Flußspathsäure als die Menschenknochen, und gaben durch Behandlung der geglüheten Masse mit Essigsäure, nachdem der mitaufgenommene phosphorsaure Kalk durch Ammonium ausgeschieden worden, mit kleesaurem Ammonium einen Niederschlag, aus welchem man durch hinreichendes Glühen 3,33 reine Kalkerde erhielt, die nach der oben angeführten Berechnung 4,25 Gr. flußspathsauren Kalk andeuten.

h. Andere 90 Gran wurden durch essigsaures Blei zersetzt, filtrirt, zur Trockne abgedampft, mit Schwefelsäure versetzt und gelinde geglühet. Der Rückstand mit Wasser aufgeweicht, mit phosphorsaurem Natron versetzt und mit Ammonium gefället, gab einen Niederschlag, der geglühet 3 Gran wog und in phosphorsaurem Talk bestand. Diese 90 Gr. bestehen demnach aus 82,75 phosphorsaurem, 4,25 flußspathsaurem Kalk, und 3 phosphorsaurem Talk.

i. Die in e. mit Ammonium gefällete Flüßigkeit gab durch Fällung mit kleesaurem Ammonium ꝛc. 3,25 reine Kalkerde.

k. Die davon abfiltrirte und zur Trockne gebrachte Auflösung gab 5 Gran geschmolzenes Kochsalz, die 3,75 Natron andeuten, wovon vielleicht ein wenig, vorher in den Knochen gewesenes, Kochsalz abzurechnen ist.

Da die Menge der Kohlensäure in den gebrannten Knochen die dagegen gesetzte Menge der Kalkerde übersteigt, so findet man leicht in der größern Menge Natron die Basis, womit die überschüssige Kohlensäure, so wie die Blausäure und das Schwefelwasserstoffgas, verbunden waren.

100 Gran weiß gebrannte Ochsenknochen enthalten folglich nach einer Mittelzahl:

Phosphorsauren Kalk	82,75
Flußspathsauren Kalk	4,25
Reinen Kalk	3,25
Phosphorsauren Talk	3,00
Kohlensäure	3,00
Natron, mit ein wenig Kochsalz	3,75
	100,00.

Da die Knochen nach einer Mittelzahl beim Brennen 0,33 verlieren, und ihr größerer Gehalt an Natron die Ursache ist, daß sie theils alle ihre Kohlensäure zurückbehalten, theils sich mit neuen, während des Verbrennens

gebildeten Stoffen, der Blausäure und dem Schwefelwasserstoff verbinden, so sieht man leicht, daß die Ochsenknochen von den Menschenknochen im Knorpelgehalt sich nicht bedeutend unterscheiden, sondern daß die Ungleichheiten im Verlust beim Glühen von einer geringern Menge Kohlensäure, die schwerer ausgetrieben wird, herrühren.

Da 100 Gran trockne Knochen 1,75 Kohlensäure enthalten, wovon nach dem Brennen eine noch größere Menge vorhanden ist, so mußte an Knorpel nicht nur jenes Gewicht verloren gehen, sondern noch etwas mehr, und zwar so viel, als der mit dem Natron in Verbindung gebliebenen Kohlensäure entspricht.

100 Theile frische Ochsenknochen bestehen demnach aus

Knorpel, Blutgefäßen und Krystallwasser der erdigen Salze	33,30
Phosphorsaurem Kalk	55,45
Flußspathsaurem Kalk	2,90
Kohlensaurem Kalk	3,85
Phosphorsaurem Talk	2,05
Natron mit etwas Kochsalz	2,45
	100.

4. Ochsenzähne.

Die Zähne dieser Thiere sind nicht, wie bei den fleischfressenden, von außen mit Schmelz bedeckt, sondern dieser ist statt dessen in den Zahn selbst in mehrfachen, abwechselnden, gleichsam wellenförmigen Lagen eingewebt. Trocknet man einen solchen Zahn, so löst sich der knochige Theil, der den Schmelz einfaßt, ab, und der Zusammenhang mit demselben scheint sehr vermindert zu werden; die innere Knochensubstanz beträgt aber nur den kleinsten Theil des Volums des Zahns, ist an mehreren Stellen eben so dünn, wie der Schmelz, wovon sie auf beiden Seiten eingeschlossen ist, hat ein krummstrahliges Gefüge, und

bildet in dem Knochen röhrenförmige Höhlungen, deren Oberfläche mit kleinen runden wärzlichen Erhabenheiten ausgefüllt ist. Sie läßt sich schwer vom Schmelz trennen. Von den übrigen Knochen weicht sie durch einen geringern Gehalt an Knorpel und kohlensaurem Kalk, und durch einen größern an phosphorsaurem und flußpathsaurem Kalk ab.

Auf die angeführte Weise untersucht, gab sie folgende Bestandtheile:

Knorpel, Blutgefäße und Krystallwasser	31,00
Phosphorsauren Kalk	57,46
Flußpathsauren Kalk	5,69
Kohlensauren Kalk	1,38
Phosphorsauren Talk	2,07
Natron mit Kochsalz	2,40
	100.

Der Schmelz ist schwer abzusondern; von einer Menge trockner Ochsenzähne konnte ich mit der größten Mühe nur 150 Gran von Knochenmasse freie Stücke erhalten, die bei der Auflösung in Salzsäure 4,66 Gran an entwichener Kohlensäure verloren. Es blieb dabei eine sehr unbedeutende Menge brauner Häute zurück, wie bei dem Schmelz von Menschenzähnen, die ich wegen ihrer geringen Menge nicht weiter aufs Filter brachte.

Die Auflösung gab durch Ammonium 132 Gran geglüheten Niederschlags, was 0,88 des Schmelzes entspricht. Durch fernere Behandlung auf dem angegebenen Wege wurde er in 6 Gr. flußspathsauren Kalk, 4,5 Gr. phosphorsauren Talk und 121,5 Gr. phosphorsauren Kalk zerlegt.

Die von dem durch Ammonium bewirkten Niederschlage abfiltrirte Flüßigkeit gab durch sauerkleesaures Ammonium 6 Gran reinen Kalk, und nachher durch Abdunsten und Glühen 3,5 Gr. geschmolzenes Kochsalz, die ungefähr 2 Gran reinem Natron entsprechen.

Die bei der Analyse verloren gegangenen 5,34 sind für das Krystallwasser der erdigen Salze, die vorigen organischen Bestandtheile, Häute und Blutgefäße zu rechnen.

100 Theile des Schmelzes von Ochsenzähnen bestehen demnach aus:

Phosphorsaurem Kalk	81,00
Flußspathsaurem Kalk	4,00
Kohlensaurem Kalk	7,10
Phosphorsaurem Talk	3,00
Natron	1,34
Häute, Blutgefäße, Krystallwasser	3,56
	100.

Der Schmelz der Ochsenzähne ist demnach nicht, wie der von Menschenzähnen, Knochensubstanz ohne Knorpel; es findet sich dagegen auf das genaueste dasselbe Verhältniß zwischen seinen erdigen Bestandtheilen, wie in den übrigen Ochsenknochen, so daß man es auch als von Gallerte entblößte Knochenstücke ansehen kann.

5. Flußspathsäure im Harn.

Da der flußspathsaure Kalk in den Knochen durch den Reproductionsproceß gleich ihren übrigen Bestandtheilen absorbirt und fortgeführt werden mußte, so war es natürlich zu erwarten, daß man ihn auch in den Flüßigkeiten aufgelöst finden würde, und daß er mit den übrigen erdigen Salzen durch die Nieren ausgeführt werden müsse. Ich sammelte daher eine Menge Urin, sättigte ihn mit kaustischem Ammonium, sonderte den Niederschlag ab, rieb ihn nach dem Auswaschen, Trocknen und Glühen fein, und theilte ihn in zwei Theile. Die eine Hälfte wurde mit gleichen Theilen Schwefelsäure, die mit doppelt so viel Wasser verdünnt war, aus einer gläsernen Tubulatretorte in eine mit etwas Wasser versehene Vorlage destillirt. Nach beendigter Destillation fand sich das Ge-

Gewölbe der Retorte schwach angegriffen und mit einer losen Kieselrinde überzogen, die zum größern Theil fortgespült werden konnte. Die schwachsaure Flüßigkeit in der Vorlage wurde mit Kalkwasser gefället und gab etwas flußspathsauren Kalk. Die andere Hälfte des Pulvers wurde angewandt, um auf obenerwähnte Art in Glas zu ätzen, und es entstand dadurch eine, wiewohl sehr schwache, kaum merkliche Zeichnung, die jedoch beim Anhauchen der Glasplatte vollkommen zum Vorschein kam.

Der mit Ammonium gefällete Harn wurde mit salzsaurem Kalk niedergeschlagen, und der ausgewaschene Niederschlag auf gleiche Weise behandelt, ohne daß die mindeste Spur, oder ein Geruch nach Flußspathsäure wahrgenommen wurde.

Der Harn enthält demnach etwas flußspathsauren Kalk, der in Phosphorsäure aufgelöst ist, aber gar keine flußspathsaure Neutralsalze.

6. Verbessertes Verfahren, die Phosphorsäure aus den gebrannten Knochen darzustellen.

Die Eigenschaft des phosphorsauren Kalks, daß er durch einen Säureüberschuß im Wasser auflöslich wird, macht das gewöhnliche Verfahren, die Phosphorsäure durch Schwefelsäure abzuscheiden, sowohl kostspielig als unvollständig: ein großer Theil des phosphorsauren Kalks bleibt unzersetzt und muß durch Ammonium oder Alkohol abgeschieden werden; letzterer fället ihn als saures Salz, und man erhält daher eine nur sehr geringe Menge Phosphorsäure; ersteres giebt zwar eine reichlichere Menge, die aber mit schwefelsaurem Kalk verunreinigt ist, und nach der Verjagung des Ammonium durch Glühen im Wasser entweder unauflöslich oder wenigstens schwerauflöslich ist. Kohlensaures Ammonium giebt eine

reinere Säure, als das kaustische, indem ersteres den Gyps zersetzt, und das schwefelsaure Ammonium beim Schmelzen verflüchtigt wird.

Dr. Grindel in Riga gab 1803. eine Preisfrage, mit 12 Ducaten Belohnung, auf, wie man am besten die Phosphorsäure aus den Knochen durch Schwefelsäure erhalten könne, oder, ob es die Mühe besser lohne, wenn man sie aus Phosphor mit Salpetersäure bereite. Ich weiß nicht, ob darauf eine genügende Antwort eingekommen ist.

Die Eigenschaft der Bleisalze, auch die unauflöslichen phosphorsauren Salze zu zersetzen, giebt uns ein leichtes Mittel an die Hand, das phosphorsaure Blei zu erhalten, das nachher ohne Schwierigkeit durch Digeriren mit Schwefelsäure zersetzt werden kann.

Man löse weißgebrannte Knochen in Salpetersäure auf, bis dieselbe ganz damit gesättigt ist, und versetze die Auflösung warm mit einer Auflösung von essigsaurem Blei, so lange noch ein Niederschlag entsteht, und bis das Gemenge einen deutlichen süßlichen Geschmack erhält; man läßt es darauf einige Stunden digeriren, weil ein kleiner Theil phosphorsaurer Kalk, der in der nunmehr freien Essigsäure sich nicht aufgelöst erhalten kann, sich abscheidet und nicht sogleich zersetzt werden kann. Nachdem der Niederschlag sich gesetzt hat, wird die klare Flüßigkeit ab-, und laues Wasser darauf gegossen*). Der schwere Niederschlag setzt sich schnell, und kann, wenn man das Auswaschen einige Mal mit salpetersäuerlichem

---

*) Diese Flüßigkeit enthält freie Essigsäure, die man durch eine Destillation daraus erhalten kann. Bei Bereitung der Phosphorsäure im Großen ist dieses ein ganz bedeutender Umstand, indem der auf diese Weise erhaltene destillirte Essig weit stärker ist, als der vom besten Weinessig, besonders, wenn man die Vorsicht gebraucht, nicht mehr Wasser zuzusetzen als nöthig ist. B.

Wasser wiederholt, rein erhalten werden, ohne das langsame Auswaschen auf dem Filter anzuwenden. Man digerirt ihn nachher mit ⅕ seines Gewichts Schwefelsäure, die mit dem 8 bis 10fachen Gewicht Wasser verdünnt worden. Das schwefelsaure Blei wird auf ein Filter gebracht, und die flüßige Phosphorsäure in einem Gefäße von Glas oder Platin zur Trockne gebracht. Sollte ein Ueberschuß von Schwefelsäure dabei seyn, so müßte diese durch Schmelzen fortgeschaft werden. Hierzu kann man entweder Glas oder Platin anwenden, indem Silber davon angegriffen wird*); im erstern Fall ist aber die Leichtflüßigkeit des Glases und die Verunreinigung der Säure mit den Bestandtheilen desselben, die bisweilen in geringer Menge aufgelöst werden, zu fürchten, und im letztern genau darauf zu sehen, daß keine Kohlen in den Tiegel fallen: denn wenn dann die Säure zum Glühen kommt, so wird etwas Phosphor wieder hergestellt, der sich mit dem Platin verbindet und den Tiegel zerstört. Es bedarf indessen keiner Glühehitze zu dieser Operation.

Auch aus einer Auflösung der Knochen in Salzsäure kann man durch essigsaures Blei die Phosphorsäure erhalten; aber in diesem Falle schlägt sich im Anfange außer dem phosphorsauren und salzsauren Blei zugleich eine große Portion phosphorsaurer Kalk nieder, der erst durch längeres Digeriren völlig zersetzt, oder durch Auswaschen mit salzsäuerlichem Wasser fortgeschaft werden kann. Da überdies die letztere Säure theurer ist, als die im Handel vorkommende Salpetersäure, so ist dieser Ausweg überflüßig.

Vergleicht man nun die Kosten der Salpetersäure, Schwefelsäure und des Bleizuckers auf der einen Seite,

*) Vgl. Bucholz's Beiträge zur Erweiterung und Berichtigung der Chemie, 1 Heft. G.

und die der Schwefelsäure und des Ammonium, zugleich mit dem beständigen und langsamen Filtriren und Auswaschen, wobei zuletzt doch nicht alle Phosphorsäure aus den Knochen erhalten wird, auf der andern, so findet man leicht die Vortheile des von mir vorgeschlagenen Verfahrens *).

*) Zur Bereitung des in Apotheken gebräuchlichen phosphorsauren Natron ist die gewöhnliche Darstellung der Phosphorsäure durch eine angemessene Menge Schwefelsäure sicher immer die kürzeste und vortheilhafteste Methode, besonders, wenn man die saure Flüßigkeit, ehe man sie mit kohlensaurem Natron sättigt, so lange mit Glaubersalz versetzt, als noch ein Niederschlag erfolgt, wodurch der vom Verf. angeführte Nachtheil der geringern Ausbeute vermieden wird. Zur Darstellung von Phosphorsäure zum arzeneilichen Gebrauch, der eben nicht so gar stark ist, wird aber, alles wohl erwogen, die Bereitung aus Phosphor vermittelst des Zerfließens und nachherige Behandlung mit Salpetersäure, oder auch bloß durch letztere, der vorzüglichste Weg seyn, und dazu der sicherste, denn wie leicht könnte bei ungeübten Arbeitern Verunreinigung mit Blei eintreten. G.

2.

Ueber die Gebeine aus der Bärengattung, die sich in großer Menge in gewissen Höhlen Deutschlands und Ungarns finden.

von

G. Cuvier.

Uebersetzt*) von A. F. Gehlen.

Zahlreiche, mit Stalactiten von allen Formen glänzend ausgeschmückte Grotten, die sich, eine hinter der andern, weit in Gebirge hinein erstrecken, durch Oeffnungen in Verbindung stehen, so enge, daß ein Mensch kaum kriechend hindurchkommen kann, und die man doch mit einer ungeheuren Menge von Gebeinen besäet findet, sind ohne Widerspruch eine der merkwürdigsten Erscheinungen, welche die Geschichte der fossilen Körper dem Nachdenken des Geologen darbieten kann; besonders wenn man bedenkt, daß diese Erscheinung an zahlreichen Orten, auf einem sehr großen Erdstriche, angetroffen wird. Auch

*) Im Auszuge aus den Annales du Muséum d'histoire naturelle T. VII. p. 301—372. Ich habe hier die geologischen Thatsachen und Bemerkungen und eine Analyse Laugier's, die er mit der die Knochen umgebenden Rinde angestellt hat, ausgehoben. G.

Auch machten sie mehrere Naturforscher zum Gegenstand ihrer Untersuchungen, und einige von ihnen haben die darin gesammelten Knochen sehr gut beschrieben und abgebildet. Aber ehe noch diese sich damit beschäftigten, waren sie bereits unter dem Volke im Rufe, das, wie gewöhnlich, den wirklich vorhandenen natürlichen Merkwürdigkeiten noch viele eingebildete Wunder hinzuthat. Die Knochen, die man darin antrift, machten seit langer Zeit, unter der Benennung gegrabenes Einhorn, einen wichtigen Gegenstand des Handels und der Materia medica aus; weil man demselben sehr große Kräfte zuschrieb: und höchst wahrscheinlich hat die Begierde darnach viel dazu beigetragen, jene Höhlen genauer kennen zu lehren, und selbst manche davon zu entdecken.

(Der Herr Verf. zählt nun die verschiedenen bekannten Höhlen, in welchen man Knochen gefunden hat, z. B. die Baumannshöhle, die Einhornshöhle bei Scharzfels, das Diebesloch, die Drachenhöhle, die Gaylenreutherhöhle, der hohle Berg, die Wunderhöhle, der Klaustein, das Zahnloch, die 1799 bei Glücksbrunn im Meinungenschen entdeckte u. v. a. auf, und fährt dann fort:)

Wirft man einen Blick auf eine allgemeine Karte, so ist es nicht schwer, zwischen den Gebirgen, in welchen diese sonderbaren Höhlen vorkommen, einen gewissen Zusammenhang wahrzunehmen.

Die Karpathischen Gebirge vereinigen sich mit denen in Mähren und Böhmen, dem Böhmerwald, und scheiden das Bassin der Donau von den Bassins der Weichsel, Oder und Elbe. Das Fichtelgebirge trennt das Bassin der Elbe von dem des Rheins; der Thüringerwald und der Harz setzten die Begränzung des Bassins der Elbe fort, und trennen es von dem der Weser.

Zwischen allen diesen Gebirgsketten finden sich nur geringe Zwischenräume. Bloß die Höhlen in Westphalen hängen nicht so deutlich mit den übrigen zusammen.

Ohne Zweifel giebt es auch in vielen andern Gebirgsketten Höhlen; man kennt deren sehr viele in Frankreich und England. Ich selbst habe welche in Schwaben angetroffen, fand aber keine Gebeine darin; auch habe ich überhaupt nicht sagen hören, daß Andere solche darin gefunden hätten, ausgenommen in den vorhin angeführten.

Die einzige, von der man glauben könnte, daß sie welche enthielte, ist die bei Palermo, die Kircher beschreibt (Mund. subterr. Lib. VIII, sect. 11. C. IV. p. 62.). Er bildet einen Zahn daraus ab, der mit einem Backenzahn vom Bären große Aehnlichkeit hat.

Die Gebirge, worin diese Höhlen sich befinden, kommen in ihrer Beschaffenheit überein: alle bestehen aus Kalk, und erzeugen zahlreiche Stalactiten, welche die Wände der Höhlen überziehen, die Durchgänge verengen, und daselbst tausend mannigfaltige Formen annehmen. Die Knochen befinden sich in allen diesen Höhlen in fast einerlei Zustande: vereinzelt, zerstreut, zum Theil zerbrochen, aber nie gerollt, und folglich nicht vonandersher durch Fluthen herbeigeführt. Sie sind etwas leichter und weniger fest, als frische Knochen; indessen haben sie doch noch ihre wahre thierische Beschaffenheit, haben nur sehr geringe Zersetzung erlitten, enthalten viel Gallerte, und sind durchaus nicht versteinert. Eine verhärtete Erde, die sich aber doch leicht zerbrechen oder pulvern läßt, und auch thierische, bisweilen schwärzliche Theile enthält, bildet eine natürliche Hülle um dieselben. Oft ist diese mit einer stalactitischen Rinde von schönem Alabaster überzogen und davon durchdrungen; ein Ueberzug von derselben Beschaffenheit bekleidet an verschiedenen Stellen die Knochen, dringt in ihre natürlichen Höhlungen und befe-

stigt sie zuweilen an den Wänden der Höhle. Oft ist diese stalactitische Substanz durch die thierische Erde, die sich damit verbindet, röthlich gefärbt; bisweilen ist ihre Oberfläche schwarz. Man findet jedoch leicht, daß alle diese Zufälle jüngern Ursprungs sind, und unabhängig von der Ursache, welche die Gebeine in diese Höhlen brachte. Auch sieht man noch täglich den Tropfstein Fortschritte machen, und hin und wieder Bein-Gruppen überziehen, die bisher verschont geblieben waren.

Diese, von thierischen Theilen durchdrungene, erdige Masse umhüllt ohne Unterschied alle Knochen, die man dort findet, und nimmt man einige auf der Oberfläche befindliche aus, die erst in viel spätern Epochen dahin gekommen seyn werden, und die man gleich an ihrer weit geringern Zersetzung unterscheiden kann, so müssen alle auf dieselbe Art und durch dieselben Ursachen dort begraben worden seyn. In dieser erdigen Masse trift man (wenigstens in der Gaylenreuther Höhle), mit den Knochen durcheinander, Stücke von bläulichem Marmor an, deren Ecken alle zugerundet und abgestumpft sind, und die gerollt zu seyn scheinen. Sie gleichen ganz besonders denen, die einen Bestandtheil der Knochen-Breccien von Gibraltar und in Dalmatien ausmachen.

Was endlich vollends diese Erscheinung sehr auffallend macht, ist, daß diese Knochen in allen Höhlen, auf einer Strecke von mehr denn 200 Lieues, die nämlichen sind. Drei Viertel davon, und mehr, gehören Bären zu, die man jetzt nicht mehr antrift. Die Hälfte oder zwei Drittel des letzten Viertels kommen von einer Hyänen-Art, die sich jetzt noch anderswo findet. Eine kleinere Anzahl gehört einer Art aus der Tiger- oder Löwen-Gattung, und einer andern aus der Gattung des Wolfs oder Hundes; die kleinsten endlich kommen von verschiedenen kleinen fleischfressenden Thieren, wie

dem Fuchs, Iltis, oder wenigstens von mit diesen beiden nahe verwandten Arten rc.

Nie finden sich darin die in aufgeschwemmten Gebirgen so gemeinen Arten, die Elephanten, Rhinocer, Pferde, Büffel, Tapirs. Eben so wenig trift man daselbst jene Paläotheriums der steinigen Schichten, noch jene wiederkäuende, jene Nage-Thiere der Felsen-Spalten von Gibraltar, von Dalmatien, von Cette: umgekehrt kommen wieder die Bären und Tiger jener Höhlen nie in diesen aufgeschwemmten Gebirgen, noch in den Felsenspalten vor. Von Höhlenknochen hat man bis jetzt nur noch die der Hyäne in der ersten dieser beiden Lagerstätten angetroffen.

Man kann nicht leicht mehr als drei allgemeine Ursachen ausdenken, die jene Knochen in solcher Menge in diese ungeheuren Gewölbe gebracht haben könnten: entweder sind sie die Ueberbleibsel von Thieren, welche sie bewohnten und dort ruhig starben; oder sie wurden durch Ueberschwemmungen und andere gewaltsame Ursachen dorthin geführt; oder noch, sie waren in Steinschichten, durch deren Auflösung diese Höhlen gebildet wurden, eingehüllt, und wurden von dem Auflösungsmittel, welches die Substanz der Schichten fortführte, nicht aufgenommen.

Diese letztere Annahme wird dadurch widerlegt, daß die Schichten, worin sich diese Höhlen befinden, keine Knochen enthalten; die zweite durch die Unverletztheit auch der kleinsten Hervorragungen der Knochen, die nicht anzunehmen verstattet, daß sie gerollt worden wären; man sieht sich daher genöthigt, zu der zweiten zurückzukommen, der Schwierigkeiten ungeachtet, die sich auch bei ihr zeigen.

Auch muß man sagen, daß diese Ursache durch die thierische Beschaffenheit des Bodens, worin diese Knochen begraben liegen, bestätigt wird: eine Beschaffenheit,

die bereits von mehreren Naturforschern erkannt worden, die aber auf meine Bitte durch den sehr geschickten Chemiker, Hrn. Laugier, Gehülfen für die chemischen Analysen in unserm Museum, jetzt noch bestimmter dargethan worden, wie sich aus der bald folgenden Analyse ergiebt, womit er meine Abhandlung zu zieren mir erlaubt hat.

Daraus ergiebt sich nun, daß die Niederlassung dieser Thiere in den gedachten Höhlen in eine weit spätere Epoche gehört, als in welcher jene weit ausgedehnten Gebirgslager gebildet wurden, ja vielleicht in eine spätere noch, als in welche die Bildung des aufgeschwemmten Landes fällt, welcher letztere Punkt durch eine Vergleichung der Niveaus auszumachen ist. Gewiß ist es, daß das Innere der Höhlen, seitdem die daselbst befindlichen Thiere darin umgekommen sind, nicht überschwemmt gewesen, noch sich darin Niederschläge irgend einer Art abgesetzt haben.

Man würde sich daher gar nicht verwundern dürfen, wenn die Knochen, die man in ihnen findet, denen der im Lande vorhandenen Thiere gänzlich glichen. Mehr muß man sich darüber wundern, daß es darin deren von Thieren aus so entfernten Ländern giebt, und daß die meisten von unbekannten Arten kommen, welche wahrscheinlich verschwunden sind, wie die, welche man in Steinlagern gefunden hat.

Uebrigens findet man, was als etwas Wesentliches angeführt werden muß, gar keine Ueberbleibsel von Seethieren bei jenen Knochen. Diejenigen, so daselbst Knochen von Robben, Wallrossen und andern ähnlichen Gattungen gesehen haben wollten, wurden durch vorher angenommene Hypothesen in Irrthum geführt.

Analyse der Erde, welche die Knochen in der Gaylenreuther Höhle umgiebt;

von

Laugier.

Diese Erde, worin die fossilen Knochen eingehüllt sind, hat davon den Abdruck und die Form erhalten. Ihr Zusammenhang mit denselben ist so groß, daß sie ziemlich schwer davon zu trennen ist. Sie besitzt eine gelbliche Farbe, wie lange Zeit vergraben gewesene Knochen. In verschlossenen Gefäßen der Hitze ausgesetzt, wird sie schwarz; diese schwarze Farbe verschwindet aber, wenn sie bei Berührung der Luft geglühet wird. Mit Säuren braust sie lebhaft auf.

1. Man sonderte möglichst genau 5 Grammen von dieser Erde ab, so daß man nur die dichtesten Theile nahm, und alle, woran das Knochengewebe bemerkt wurde, bei Seite that. Sie wurden gepülvert in einer beschlagenen Retorte bis zum Rothglühen erhitzt. Beim Auseinandernehmen des erkalteten Apparats empfand man den Geruch von verbrannter thierischer Substanz; die Vorlage enthielt einige Tropfen Wasser, das ammoniakalisch war, denn ein einziger Tropfen war hinreichend, um Violensyrup stark zu grünen, der aber nach einigen Tagen, mit Verdunstung des Ammonium, seine blaue Farbe zurück erhielt. Das rückständige Pulver war von der entstandenen Kohle schwarz, und wog nur 4½ Grm.; also 0,10 weniger. Durch starkes Glühen im Platintiegel wurde es auf 3,30 Grammen gebracht; überhaupt betrug also der Verlust 0,34. Dieser zweite Verlust rührte, außer von der Kohle, von der aus dem Kalk entwickelten Kohlensäure und etwas noch zurückgehaltenem Wasser her. Der calcinirte Rückstand hatte den scharfen alkalischen Geschmack des Kalks, erhitzte sich mit Wasser stark, und

brauste nicht mit Säuren; er hatte seine gelbliche Farbe wiedererhalten.

2. Jener Rückstand löste sich in gelinder Wärme in Salpetersäure bis auf eine geringe Menge einer röthlichen Substanz auf, die 0,04 wog, und für Kieselerde erkannt wurde, die durch Eisenoxyd gefärbt war.

3. Die mit einem beträchtlichen Säureüberschuß versehene Auflösung wurde mit Ammonium versetzt, das einen weißen, gallertartigen Niederschlag bewirkte, der gesammelt und sorgfältig ausgewaschen wurde. Noch feucht mit einer kaustischen Kalilauge zum Sieden gebracht, nahm das Gemenge auf die erste Einwirkung der Wärme eine röthliche Farbe an, die von Eisen herrührte, das wahrscheinlich von der damit verbundenen Phosphorsäure getrennt wurde. Das Gemenge wurde mit Wasser verdünnt und filtrirt, der röthlichgelbe Rückstand nochmals mit Kalilauge behandelt, ausgewaschen und geglühet. Er wog so 0,265.

4. Aus der Auflösung dieses geglüheten Rückstandes in Salpetersäure fällete Ammonium einen gallertartigen Niederschlag, der alle Kennzeichen des phosphorsauren Kalks hatte, und derjenige Theil davon war, der durch das kaustische Kali nicht zersetzt worden; er war etwas röthlich, und wog 45 Centigrm. Durch sehr verdünnte Salpetersäure wurden 5 Centigrm. Eisenoxyd davon abgeschieden. Der nicht zersetzte phosphorsaure Kalk betrug also 0,08, und das Eisenoxyd, welches ihn färbte, 0,01. Aus der vom phosphorsauren Kalk abfiltrirten Flüßigkeit fällete kohlensaures Kali, mit einigen Tropfen kaustischem versetzt, einen beträchtlichen flockigen und schweren Niederschlag. Das Gemenge wurde, um die Kohlensäure zu verjagen, zum Sieden und nachher auf ein Filter gebracht, auf welchem eine grauliche Substanz zurückblieb, die nach starkem Glühen 0,075 betrug, und aus Kalkerde und etwas Talkerde bestand.

5. Die alkalische Lauge (3) mußte, außer der Phosphorsäure, die dem phosphorsauren Kalk entzogen worden, alle die Thonerde enthalten, die in der Erde befindlich seyn mögte. Sie wurde deshalb mit Salmiakauflösung versetzt, die auch wirklich einen leichten flockigen Niederschlag bewirkte, der die Charaktere der Thonerde zeigte *), aber beim Glühen schwarz wurde. Dies Letztere ist der Gegenwart einer sehr kleinen Menge Manganesoxyd zuzuschreiben, das der Lauge eine grüne Farbe gab, die durch einige Tropfen Säure in rosenroth überging.

6. Aus der durch Salmiak von Thonerde befreieten Flüßigkeit fällete Kalkwasser einen reichlichen, flockigen, leichten Niederschlag, der, nach dem Auswaschen und Trocknen wieder in Salpetersäure aufgelöst, und daraus durch Ammonium gefället, geglühet 0,135 wog, die mit den obigen unzersetzt gebliebenen (4) 0,08 überhaupt 0,215 betragen. Von diesem künstlichen phosphorsauren Kalk wurden durch sehr verdünnte Salpetersäure 12½ Decigrm. Eisenoxyd abgeschieden, das wahrscheinlich mit der Phosphorsäure verbunden geblieben war, und mit den 5 Cen-

*) Da Herr Laugier hier nicht anführt, ob er seine vermeintliche Thonerde auch nach chemischen Characteren geprüft, d. h., ob sie jetzt, nach der Absonderung, wieder in reiner alkalischer Lauge auflöslich war, und ob sie Alaun gab, welches die einzigen sichern Kriterien sind, so mag es erlaubt seyn, noch zu zweifeln, daß es Thonerde, und nicht phosphorsaurer Kalk war. (Vgl. Saussure in d. Journ. Bd. 2. S. 698.) Die Analysen werden noch lange von der gewünschten Vollkommenheit entfernt bleiben, (vgl. Berthollet d. Journ. Bd. 2. S. 490.) und oft den Gang der Wissenschaft aufhalten, oder wenigstens zeitraubende Berichtigungen erfordern, wofern die Chemiker, die sich solchen widmen, nicht, außer daß sie technisches Talent mitbringen, die bereits vorhandenen Erfahrungen über die gegenseitige Reaction verschiedener Körper besser benutzen, und sich durch die wirkliche Anwendung sicherer chemischen Kriterien über die vermeintliche Natur eines Körpers Gewißheit verschaffen. G.

tigrammen, die auf gleiche Weise aus dem natürlichen phosphorsauren Kalk abgeschieden worden, 0,035 betragen.

7. Es blieb nun noch die salpetersaure Auflösung zu untersuchen, aus welcher durch Ammonium der phosphorsaure Kalk, das Eisen und die Thonerde gefället worden (3): das kohlensaure Kali bildete darin einen reichlichen weißen Niederschlag, der mit Schwefelsäure 4 Grammen Gyps = 1,66 Gr. Kalk bildete. Durch Auswaschen des Gypses wurde eine geringe Menge Bittersalz erhalten. Die Talkerde scheint ungefähr in derselben Menge vorhanden zu seyn, wie in den Knochen.

Die neuen Entdeckungen über die Gegenwart der Flußspathsäure in den fossilen Knochen könnte die Vermuthung erregen, daß jene die Knochen umhüllende Erde davon nicht ganz frei wäre: ein Gemenge dieser letztern mit vier Theilen concentrirter Schwefelsäure zeigte indessen bei der Destillation keine Spur davon *).

Es ergiebt sich aus dem Erzählten, daß die untersuchte erdige Hülle der Gaylenreuther Höhlenknochen bestehe aus:

Kalkerde mit etwas Talkerde	32
Kohlensäure mit den vorigen verbunden und etwas Feuchtigkeit	24
Phosphorsaurem Kalk	21,5
Thierische Substanz und Wasser	10
Thonerde, durch etwas Manganes gefärbt	4
Kieselerde, durch Eisen gefärbt	4
Eisenoxyd, vielleicht mit Phosphorsäure verbunden	3,5
Verlust	1
	100

*) Was indessen nach den obigen Untersuchungen von Berzelius noch eine schärfere Prüfung mit einer größern Menge verdiente. Gl.

Aus der demnächst folgenden osteologischen Untersuchung zieht Herr Cuvier am Schluß folgende Resultate:

1. Die in den Höhlen am häufigsten vorkommenden Knochen, jeder für sich untersucht, gehören dem Bärengeschlechte zu.

2. Die Schädel und einige der großen Knochen zeigen solche Verschiedenheiten, daß man sie als von Bärengattungen abstammend ansehen muß, die von den bisher beschriebenen verschieden sind.

3. Diese Schädel und einige der großen Knochen, wie die Schulter- und Schenkelknochen, zeigen Verschiedenheiten, die groß genug sind, um annehmen zu müssen, daß sie von zwei Bärengattungen herrühren, die unter einander begraben wurden.

4. Einige von den Knochen der einen Gattung sind denen der heutigen Bären ähnlicher, als die der andern. Manche von jenen, wie die Schulterknochen ꝛc. würde man, wenn sie allein betrachtet würden, von denen der gemeinsten lebenden Bären nicht unterscheiden. Andere, wie die Knochen der Handwurzel ꝛc. scheinen bei beiden Gattungen in diesem Falle zu seyn.

5. Aber die Schädel bieten zureichende Charactere dar, um keinen begründeten Zweifel übrig zu lassen; und da unter den fossilen Schädeln die mit gewölbter Stirn von den Schädeln unserer gemeinen Bären stärker abweichen, als die mit flacher Stirn, so ist es natürlich, den erstern auch die von der Form der Knochen unserer gemeinen am meisten abweichenden übrigen Knochen zuzuschreiben. Diejenigen Knochen des Rumpfs oder der Glieder, die mehr denen unserer Bären gleichen, wird man dann den Schädeln mit flacher Stirn zutheilen.

Es sind aber noch nicht alle Knochen gefunden, um die Skelette von beiden Gattungen vollständig zu haben, indem nur der Schädel, die untere Kinnlade

(zum Theil), das Schulterbein, das Schenkelbein und der letzte Rückenwirbel deutlich unter zwei Formen gefunden worden; die übrigen hingegen nur noch unter einer, so daß man selbst unentschieden ist, welcher von beiden Gattungen die vorhandenen zuzuschreiben sind.

Die Zeit und anhaltende Nachforschungen werden diese Lücken ausfüllen; das allgemeine Resultat ist demungeachtet nicht weniger sicher, daß es nämlich in den Höhlen Knochen von zwei, unter den jetzt lebenden unbekannten, Bärengattungen gebe.

Wir wollen der ersten, mit gewölbter Stirn, den Namen Ursus spelaeus lassen, der ihr von den Herren Blumenbach und Rosenmüller gegeben worden, und die andere Ursus arctoideus nennen, welchen Namen Herr Blumenbach einem jungen unbestimmt gelassenen Kopfe gegeben hatte, der aber auf die Gattung mit flacher Stirn sehr wohl paßt, (da Hr. Bl. diesen Namen wahrscheinlich wegen der Aehnlichkeit mit Ursus arctós wählte).

3.

3.

Nachricht von einem fossilen Horne und chemische Analyse desselben;

(vorgelesen in der Société des Sciences, Arts et Belles-lettres zu Nancy am 19ten April 1806.)

von

Henry Braconnot.

Uebersetzt *) von A. F. Gehlen.

§. 1. „Ein Einwohner von St. Martin, einem kleinen Dorfe unweit Commercy, im Departement Meuse, stieß, als er in seinem Garten eine Vertiefung grub, um Pflanzenerde daraus zu gewinnen, nachdem er einige Fuß tief gegraben hatte, auf eine Gruft, in welcher er vier gut erhaltene Hörner, wovon zwei kleiner als die andern waren, fand, nebst einigen Portionen vom Schädel, die von der Zeit gelitten hatten."

„Eins von diesen Hörnern erhielt Herr Prenelle (mein Oncle), Pfarrer in Commercy, ein eifriger Liebhaber von Erzeugnissen der Natur und von Sachen, die aus dem ehrwürdigen Alterthum stammen: er hielt diese

*) Im Auszuge aus dem Journal de Physique T. LXIII. (Aout 1806.) p. 97—109.

Gruft für einen heiligen Ort, wo die frühern Bewohner den Göttern geopfert hätten *)."

„Die gedachten Hörner mögen übrigens dahin gekommen seyn, auf welche Art sie wollen, so war von demjenigen, wovon hier die Rede ist, nur noch der knochige, mit dem Stirnbein verbundene Kern vorhanden. Es hat ein steinichtes Ansehen, daher man es mit dem unbestimmten Namen einer Versteinerung belegte; es ist poröse und von außen aschgrau; seine Richtung geht seitwärts und nach unten, und steigt dann in einem Halbkreise wieder in die Höhe. Seine Länge beträgt, wenn sie auf der großen äußern Krümmung gemessen wird, 2 Fuß 1 Zoll (0,768 Millimeter), auf der inwendigen Seite hingegen nur 1½ Fuß (0 487 Millimeter). Im Umkreis, an seiner Wurzel, mißt es 1 Fuß 4 Zoll. Man bemerkt am Umfange der Wurzel Hervorragungen, von welchen Längenfurchen ausgehen, die mit 13 — 14 breiten und tiefen Rinnen, die in allen Richtungen seiner Länge nach vertheilt sind, anastomosiren. Die ganze Oberfläche ist mit kleinen Nahrungsgängen besäet, die von oben nach unten gehen und die Oberfläche rauh anzufühlen machen."

*) Es ist anzumerken, daß diese Hörner von einer Schichte thonigen Sandes bedeckt waren. Ich führe diesen Umstand an, weil er mit einer Beobachtung des Herrn de Lamanon zusammentrifft, der bei Gelegenheit eines ungeheuren, 500 Pfund wiegenden, mitten in Paris gefundenen Knochens, bemerkt, daß er in einer Schichte von Letten gefunden worden. Dieser Knochen, der nach seiner Vermuthung zu dem Schädel einer großen Wallfischart gehörte, befand sich in seinem natürlichen Zustande, und schien von der Zeit nicht viel gelitten zu haben. Dieser und verschiedenen andern Thatsachen zu Folge, meint Herr de Lamanon, daß Knochen und Muscheln sich in Letten und im Sande, besonders, wenn sie feucht sind, viele Jahrhunderte durch erhalten können (Journal de Physique an 1781). B.

„Einem großen Theil der Länge nach ist es hohl. Diese Höhlung, die eine Fortsetzung der Stirnhöhlen ist, zeigt große Zellen und starke Vertiefungen. Ich habe die Beschreibung dieses Horns so genau, wie mir möglich, zu machen gesucht, damit man es mit andern, die man in der Folge entdecken dürfte, vergleichen könne."

„Dieses Horn, welches, als es mit seiner hornenen Schale bekleidet war, von außerordentlicher Größe seyn mußte, hat offenbar einer riesenhaften Ochsenart angehört. Nach vielfachen Untersuchungen, die ich angestellt habe, um ihm seine rechte Stelle anweisen zu können, glaube ich Grund zu haben, es dem von den Deutschen so genannten Auerochsen (Bos urus) zuzueignen, der ehedem viel gemeiner war als jetzt, und der wegen des Krieges, den man ihm seit Jahrtausenden macht, mit schnellen Schritten seiner Ausrottung entgegen geht. Die neuern Schriftsteller haben dieser Ochsenart, die nur noch in den ungeheuern Wäldern Litthauens und vielleicht auf dem Caucasus lebt, nur wenig gedacht. Buffon und einige andere Naturforscher sehen sie als die Stammrace unsers Rindviehes an, vorzüglich weil sie mit unsern Kühen fruchtbar ist; aber man hat mehrere Beispiele, daß dies auch beim Büffel Statt hat, der doch ohne Zweifel eine von Bos taurus verschiedene Art ausmacht."

„Gesner, der eine Abbildung und Beschreibung vom Auerochsen giebt, wiederholt bloß, was die Schriftsteller des Alterthums davon gesagt haben; er rechnet jedoch dazu den Bonassus des Aristoteles, und den Monapos der Päonier. (Arist. hist. anim. 9,45.)"

„Julius Cäsar, da, wo er von den merkwürdigen Thieren spricht, die zu seiner Zeit in dem großen Schwarzwalde lebten, sagt folgendes vom Auerochsen: „„Es giebt daselbst auch wilde Stiere, die etwas kleiner

als Elephanten, übrigens aber den andern ähnlich sind, und eine außerordentliche Stärke und Schnelligkeit besitzen, so daß kein Mensch oder Thier ihnen entwischen kann. Man fängt sie in Schlingen, kann sie aber nicht zähmen, wie jung man sie auch fangen mag. Die Jugend härtet sich durch die Jagd dieser wilden Thiere ab, und rühmt sich mit den aufbewahrten Hörnern derselben, als Beweisen ihres Muths. Diese Hörner unterscheiden sich von denen unserer Stiere sowohl durch ihre Größe als Gestalt, und sind sehr gesucht, um daraus, nachdem ihre Oeffnung mit Silber eingefaßt ist, bei Festlichkeiten zu trinken"" (De bello Gallico lib. VI.)."

§. 2. Chemische Untersuchung des fossilen Horns.

1. Der Zusammenhang desselben ist so sehr geschwächt, daß es sich wie Kreide zerreiben läßt, wobei es einen merklichen thierischen Geruch ausgiebt. Auf dem Bruch ist es erdig und holzfarben, hängt an der Zunge und haucht einen sehr deutlichen Thongeruch aus. Stücke davon, auf glühende Kohlen gelegt, werden sogleich schwarz, wie Kohle; ein Splitter davon schmolz nicht vor dem Löthrohre, und es scheint sich hierin von dem phosphorsauren Kalk aus Estremadura zu unterscheiden, der nach Proust in der Weißglühhitze an den dünnsten Spitzen zu einem weißen Email fließt, was von der Flußspathsäure herrühren mag.

Schüttet man das Pulver von diesem Horn auf eine erhitzte Eisenplatte, so nimmt man im Dunkeln ein phosphorisches Licht wahr, wie bei den aus phosphorsaurem und flußspathsaurem Kalk bestehenden Fossilien, jedoch nicht so stark. Zugleich zeigt sich ein brenzlich ammoniakalischer Geruch. — Mit glühendem Salpeter verpufft dieses Pulver heftig.

In einem offenen Tiegel geglühet, verlor dieses Horn 0,20, und nahm eine sehr schön blaue Farbe an, die hin und wieder Rostflecke hatte*).

2. Ein Stück von diesem Horn, in sehr verdünnte Salpetersäure gelegt, erregte ein starkes Aufbrausen, das jedoch nur auf der Oberfläche desselben stark, tiefer unten hingegen nicht sehr merklich war. Nach einigen Tagen waren alle erdige Theile bis auf etwas eisenschüssigen Quarzsand, aus den Poren des Horns, aufgelöst. Es blieb eine Grundlage von thierischer Substanz zurück, die das Ansehen und die Farbe von Schwamm hatte, übrigens ganz die Form des Hornstückes besaß, und selbst sehr deutlich die großen Rinnen und die Gefäßöffnungen zeigte. Also in einem Horn, das man als versteinert ansah, eine so große Menge von thierischer Substanz! Dies bestättigt Fourcroy's Behauptung, daß Jahrhunderte nicht hinreichten, die Gallerte in den Knochen zu zerstören **).

3. Diese gut ausgewaschene, voluminöse, weiche Substanz, zog sich beim Trocknen im Wasserbade sehr zusammen, wurde braun und brüchig. Durch Sieden mit Wasser wurden von 4,5 Grammen 2,3 Grammen aufgelöst. Die Auflösung ließ beim Verdunsten einen röthlich durchsichtigen Rückstand, der ganz dem Englischen Leim

---

*) Die Aehnlichkeit dieser Farbe mit der des Türkisses veranlaßte mich, zu untersuchen, ob dieser wirklich Kupfer enthalte. Ich opferte einen, den ich besaß, dem Versuch, und löste ihn in Salzsäure auf; aber der Schwefelwasserstoff, das empfindlichste Reagens auf Kupfer, entdeckte keine Spur davon, während blausaures Kali etwas Eisen anzeigte. Ich will hiermit die Gegenwart des Kupfers in einigen Türkissen nicht leugnen; aber es ist sicher nicht in allen, und sie verdienten einer genauen Untersuchung unterworfen zu werden. B.

**) Fourcroy Systeme des conn. chim. T. p. G.

glich, vollständig in Wasser auflöslich war, und durch Galläpfelaufguß reichlich gefället wurde.

Der unaufgelöste Rückstand gab bei der Destillation aus einem pneumatischen Apparat einige Tropfen brauner ammoniakischer Flüßigkeit von brenzlichem scharfen Geschmack und einige Kubikzoll Gas, das mit blauer Farbe brannte, Kohlenoxydgas, und eine kaum merkliche Menge Kohlensäure. Priestley erhielt ein ähnliches Resultat mit Steinkohle, so wie Klaproth von Torf: beide gaben viel Kohlenoxydgas und nur wenig Kohlensäure. Der Sauerstoff scheint hier in zu geringer Menge vorhanden zu seyn, um Kohlensäure zu bilden, und wird großen Theils verwandt, jenes blau brennende dreifache Gas zu erzeugen.

Der kohlige Rückstand in der Retorte wog 0,8 Grm. Beim Einäschern hinterließ er 0,5 Grm. Sand, woraus Salzsäure nur ein wenig Eisen aufnahm.

Kali scheint auf diesen Bestandtheil des Horns einige Wirkung zu haben; denn die Flüßigkeit wird braun, Säuren fällen daraus braunrothe Flocken, oxydirte Salzsäure entfärbt sie und scheidet einige leichte weiße Flocken aus.

Salpetersäure scheint durch langes Digeriren etwas davon aufzulösen, ohne daß sich jedoch die gelbe bittere Substanz erzeugte. Die eingedickte Flüßigkeit fällete nicht die Leimauflösung, wie es Hatchett von der durch Behandlung einiger Steinkohlen mit Salpetersäure erhaltenen bemerkte.

Der Verf. meint nun, es folge aus diesen Versuchen, daß diese thierische Substanz des Horns eine große Aehnlichkeit mit den Erdharzen habe, und es scheine ein Theil der Gallerte durch die Länge der Zeit in der Art verändert zu seyn, daß sich ein großer Theil des Sauerstoffs mit Wasserstoff zu Wasser verband, während der Kohlenstoff, der noch vielen zu jenem Behuf überflüßigen

Wasserstoff zurück hielt, mit etwas Sauerstoff und viel Stickstoff zurückblieb, und jene thierische Substanz bildete.

4. Die salpetersaure Auflösung der erdigen Theile des Horns (2.) gab mit blausaurem Kali einen Niederschlag von Berlinerblau. In einem andern Versuche, wo gebranntes und durch Essigsäure von dem kohlensauren Kalk befreietes Horn in Salpetersäure aufgelöst worden, wobei 0,05 eines bläulich-schwarzen Pulvers unaufgelöst blieben, bewirkte dasselbe kaum eine Farbenveränderung. Der Verf. meint, daß in dem letztern Falle das Eisenoxyd dem phosphorsauren Kalk während dem Glühen etwas Phosphorsäure entzogen haben müsse, wodurch das phosphorsaure Eisen gebildet wurde, welches das Horn blau färbte, und das sich in verdünnter Salpetersäure nicht auflöse.

Die von Eisen befreiete Auflösung wurde sodann durch Ammonium gefället, der ausgewaschene Niederschlag mit Kalilauge behandelt, wobei sich Ammonium entwickelte, die alkalische Lauge nachher mit Salpetersäure gesättigt; worauf Ammonium einen Niederschlag gab, der für Thonerde mit etwas Kalk erkannt wurde.

Aus dem vom Kali Zurückgelassenen wurde durch Sieden mit destillirtem Essig etwas Kalkerde und Talkerde ausgezogen, die durch Fällung mit kohlensaurem Kali und nachherige Erhitzung von einander geschieden wurden. Auch aus dem vom Essig unaufgelöst gebliebenen nahm Schwefelsäure noch etwas Talkerde mit ein wenig Kalkerde auf, die man auf gleiche Weise trennte.

5. Eine Portion des gepülverten Horns wurde mit Wasser ausgekocht: die hinlänglich abgedampfte Flüßigkeit gab aber mit Galläpfelaufguß nicht die mindeste Spur von Gallerte. Auch reagirte sie weder mit Veilchensaft alkalisch, noch mit Silberauflösung auf Kochsalz. Salpetersaurer Baryt und kleesaures Ammonium hingegen

trübten sie zur Anzeige von vorhandenem Gyps, den auch Proust in den Knochen gefunden hat. Es wurde nachher eine Portion dieses Horns in dem papinischen Topfe gekocht; aber auch die auf diese Weise erhaltene Flüßigkeit gab keine Anzeichen von einem Gehalt auf Gallerte, die hingegen sogleich zum Vorschein kam, als das so behandelte Horn in verdünnter Salpetersäure aufgelöst wurde.

Aus diesen Beobachtungen ergiebt sich, daß, wenn durch den Einfluß von Jahrhunderten der Gehalt an Gallerte in den fossilen Knochen vermindert worden, dann ein Punkt eintritt, wo der phosphorsaure Kalk, bei seiner nun größer gewordenen Masse, auf die noch übrige so stark wirkt, daß sie ihm durch die erwähnten Mittel nicht mehr entzogen werden kann; daher diese auch zur Entscheidung über das Vorhandenseyn derselben nicht anders als trüglich seyn können, wie dies Berniard bei seinen zahlreichen Untersuchungen fossiler Knochen wiederfahren seyn wird, da er sich noch dazu nur des gewöhnlichen Siedens bediente.

Dem Verf. scheint aus dieser Eigenschaft der Gallerte, den Angriffen der Zeit zu widerstehen, wenn sie durch phosphorsauren Kalk gebunden ist, eine merkwürdige geologische Thatsache erklärlich zu seyn, die, wie er glaubt, zuerst Vauquelin bei seiner vortrefflichen Analyse des Mineralwassers von Plombieres recht beachtet habe. Dieser bemerkt nämlich, daß jenes Wasser, so wie das von Dax, eine gallertartige Substanz enthalte, oft so reichlich, daß sie einen Theil davon bei der Ruhe und nach dem Erkalten in den Bassins absetzen; daß man diese Substanz vermittelst eines Seihetuchs in Menge sammeln könne, und daß sie bei der Analyse alle Charactere des Horns zeige *). — Woher nun diese Gallerte? Jene

*) Vgl. Westrumb in s. Kleinen Schriften ꝛc. Bd. 1. und N. allg. Journal der Chemie, Bd. 5. S. 112.

Wässer, die sie enthalten, entsprängen aus Urgebirgen (montagnes primitives), und man bemerke keine Ueberbleibsel organischer Wesen in ihrer Nachbarschaft. Da die Gallerte ein Product der Vitalität sey, so müßte man nothwendig in großen Entfernungen, selbst im Innern jener Gebirge, Knochenanhäufungen oder phosphorsaure Erden, welche besonders die Eigenschaft hätten, die mit ihnen verbundene Gallerte zu erhalten, annehmen; kämen diese dann mit einem Wasser in Berührung, das auf eine gewisse Temperatur gekommen, so träten andere Verhältnisse ein, und die Gallerte löse sich auf: denn den Beobachtungen zu Folge käme letztere nur in warmen Bädern vor.

6. Der Verf. stellt nun, nach den vorhin mitgetheilten Versuchen, folgendes Resultat über die Mischung des zerlegten Horns auf:

Eisenschüssigen Quarzsand			4,0
Feste Gallerte			4,6
Bituminöse Substanz			4,4
Eisenoxyd			0,5
Thonerde			0,7
Phosphorsaure Talkerde			1,0
Wasser			11,0
Kohlensauren Kalk			4,5
Phosphorsauren Kalk 69,3	nach seinen Versuchen zusammengesetzt aus	Säure	28,3
		Kalk	41,0
			100,0

Flußspathsäure, bemerkt der Verf., hätte er bei der Destillation dieses Horns mit 4mal so viel Schwefelsäure nicht wahrnehmen können.

§. 3. Der Verf. führt zum Schluß mehrere Beispiele aus verschiedenen Schriftstellern von in verschiedenen Gegenden aufgefundenen großen Ochsenschädeln mit den knochigen Wurzeln ihrer Hörner an, aus welchen sich zu ergeben scheine, daß einige sehr große Arten dieser [illegible]

tung, von welchen wir jetzt nur noch diese Ueberbleibsel kennen, dasselbe Schicksal erlitten haben, als jene Elephanten und Rhinocer, für welche die Pforten des Todes, weit entfernt verschlossen zu seyn, vielmehr weit aufgethan waren. Diese Thiere, von der Natur nicht mit den erforderlichen Eigenschaften versehen, um unabhängig leben zu können, oder für uns von irgend einigem Nutzen zu seyn, und in ihre unglückliche Bestimmung verfangen, mußten andern Thieren zur Beute dienen, bis die Natur ihre Arten gänzlich ausgerottet hatte; und diese scheinen ihre Perioden des Wachsthums, der Krise, der Abnahme und endlich des Todes gehabt zu haben, wie ein einzelnes Individuum.

Merkwürdig ist es übrigens, bemerkt der Verf. noch, daß jenen Hörnern immer die eigentlich hornene Kapsel fehlt, da doch diese Substanz, die mit den Haaren von gleicher Natur sey, der Zerstörung am längsten und weit mehr als die Knochen trotze. Er glaubt, daß der Grund davon der sey, daß diese Hornschalen bei den Alten, wie Cäsar anführt, so sehr zu Trinkgefäßen gesucht gewesen seyen.

4.

Beiträge zur chemischen Kenntniß der Mineralkörper.

I.

Ueber die Kobalt-, Nickel- und andere Erze.

vom

Professor Proust.

Uebersetzt *) von A. F. Gehlen.

Die mineralogische Kenntniß des Kobalts, wie die so vieler andern Metalle, welche die Chemie mit ihrer Fackel noch nicht erhellt hat, ist immer noch in eine verzweifelte Dunkelheit gehüllt. Was ist z. B. Arsenikkobalt **)? Was ist

*) Journal de Physique T. LXIII. (Novbr. 1806.) p. 304—377.

**) Proust mag hierunter wohl an dieser Stelle das Erz verstehen, das Werner jetzt grauen Speiskobalt nennt, unter letzterm hingegen das, welches er nunmehr Glanzkobalt heißt. Weiter unten wird aber grauer Speiskobalt im richtigen Sinne mehrmals gebraucht. Eine genaue Auseinandersetzung dieses Gegenstandes würde hier zu viel Raum einnehmen: auch können wir derselben füglich entübrigt seyn, da in dem ganzen Aufsatz weiter nichts davon abhängt. G.

weißer Speiskobalt? was ist grauer Speiskobalt? Ist unter Arsenikkobalt ein bloß arsenikhaltiger Kobalt, ohne Beimischung von andern Metallen, zu verstehen? Giebt es Arsenikkobalt, der nicht weiß oder grau ist? Und sind unter den grauen und weißen Speiskobalten wieder welche, die keinen Arsenik enthalten? Born spricht von einem bloßen Schwefelkobalt: ist die Existenz eines solchen völlig dargethan? Diese Fragen werden, wie man fühlt, nicht leicht aufzulösen seyn, so lange man nicht eine größere Anzahl von Erzen, als bisher, analysirt hat.

Dürfen wir indessen mit einigem Vertrauen den Lichtstrahlen nachgehen, welche die Analyse über diesen Gegenstand zu verbreiten angefangen hat, so läßt sich bereits behaupten, daß der weiße und graue Speiskobalt, so wie der Glanzkobalt, kurz die, so die Metalle im gediegenen Zustande enthalten, größten Theils bloße Auflösungen einiger Schwefelmetalle in mehr oder minder beträchtlichen Massen Arseniks sind; daß letzteres Metall ein Excipiens ist, worin die Natur von den Verbindungen des Schwefels mit Silber, Kupfer, Eisen, Kobalt, Nickel u. s. w. äußerst abweichende Verhältnißmengen aufgelöst, eingehüllt, verschmolzen hat; und endlich, daß das Arsenik für diese Schwefelmetalle zwar ein Auflösungsmittel ist, welches sie in jedem Verhältnisse aufnimmt, aber ein Auflösungsmittel, das deshalb noch nicht an ihrem geschwefelten Zustande Theil nimmt, oder den Schwefel verhältnißmäßig auf sich vertheilt hat. Wir wollen, um uns die Sache deutlicher zu machen, Vergleichungen zu Hülfe nehmen.

Wie das Wasser Salze verschiedener Art in sehr abweichenden Mengenverhältnissen auflösen kann, ohne jedoch mit den Bestandtheilen dieser Salze irgend etwas zu thun zu haben, so kann auch das Arsenik sich mit mancherlei Schwefelmetallen beladen, ohne die Verbindungsweise ihrer Bestandtheile zu stören; und eine solche Auflösung

ist um so eher anzunehmen, als es wenige Metalle giebt, die nicht dem Arsenik nöthigen Falls den Schwefel streitig machen könnten. Es hat also in der Werkstätte der Natur Auflösungen von Schwefelmetallen, und als Auflösungsmittel dienende Metalle gegeben, wie es in den unsrigen wässerige, spirituöse, ölige rc. Auflösungen giebt, deren Auflösungsmittel auf die Bestandsweise (constitution) der Körper, die sie aufzulösen vermögen, keinen Einfluß haben.

Aber zwischen jenen metallischen Auflösungen und denen, womit wir sie vergleichen, ist dieser Unterschied, daß letztere immer ihren flüßigen Zustand behalten, indem die Temperatur, in der sie sich befinden, sie darin erhält; erstere hingegen, die jetzt nur in starrem Zustande existiren können, müssen uns bloß als derbe oder krystallisirte metallische Massen, von weißer oder grauer Farbe, je nach der Menge und Beschaffenheit der darin befindlichen Schwefelmetalle, erscheinen: kurz, als Erze, wie die Erde uns heutzutage die Kobalterze, die Nickelerze, und andere, darbietet. Wir wollen unsern Gegenstand auf diesem Wege noch weiter verfolgen, da die Analyse selbst uns denselben eröffnet hat.

Würde durch angemessene Temperaturerniedrigung eine sehr wässerige Auflösung von drei oder vier Salzen zu einem plötzlichen Gestehen gebracht, so würde, wie wohl Niemand zweifelt, augenblicklich ein hartes oder sprödes, undurchsichtiges oder durchsichtiges, derbes oder krystallisirtes Aggregat, kurz ein Stein, ein fester Körper, entstehen, der von denen, die wir im Auge haben, sich nur durch eine größere Neigung zum Flüßigwerden unterschiede: alles dies ist ganz in der Regel. Und wenn, aus demselben Grunde, eine gewisse Anzahl solcher, in den Verhältnißmengen der Salze abweichenden, Auflösungen unter gleichen Bedingungen erstarrete, so würde man ebenfalls eine Reihe von Steinen erhalten, die dem

erstern sehr ähnlich seyn, ohne Zweifel aber im spec. Gewicht, im Gefüge, im Bruche, oder durch andere solche mechanische Eigenschaften, die man leicht denken kann, sich unterscheiden würden.

Und kämen nun, um die Vergleichung zu Ende zu bringen, die Proben von dieser Lithogenie unsern Analysten unter die Hände, so würden diese sicher bald gewahr werden, daß in allen ein Auflösungsmittel sich befinde, das sorgfältig zu unterscheiden sey, ein herrschendes Element, worin die Natur die verschiedenen Salze in sehr abweichenden Mengenverhältnissen aufgelöst habe.

Aus diesem Gesichtspunkt müssen wir auch die arsenikhaltigen Erze, und viele andere ähnliche, worin das Auflösungsmittel kein Arsenik ist, betrachten, da die Analyse von beiden uns auf Resultate führt, welche über die hier angegebene Aehnlichkeit keinen Zweifel läßt.

Eines von den Gesetzen, die die Natur bei der Bildung dieser Gattungen von Mineralien befolgt zu haben scheint, ist, daß sie nach Hervorbringung der Metalle, ihrer Oxyde und Schwefelverbindungen, dieser beiden großen Grundlagen jeder uns bekannten Vererzung, dieselben zu zwei, zu drei, zu vier ꝛc. zusammenmischte, oder durch einander auflöste; sie ließ sie in allen möglichen Verhältnißmengen einander durchkreuzen, gleichsam um die Individuen durch sich selbst zu vermehren, ohne nöthig zu haben, eine größere Anzahl ursprünglicher Verbindungen hervorzubringen: so finden wir im Mineralreiche ein Oxyd bald rein, bald gemischt, oder als Auflösungsmittel für zwei oder drei andere Oxyde dienend.

Eben so finden wir in den Gruben die Schwefelmetalle entweder rein, oder zu zwei und zwei, drei und drei, vier und vier, fünf und fünf gemischt.

Wir treffen daselbst das Schwefelblei, das Schwefelspießglanz u. s. w. an, wie sie zu Auflösungsmitteln kleiner Mengen eines andern Metalles dienen.

Endlich sehen wir das Arsenik, wie es drei, vier verschiedene Schwefelmetalle aufgelöst hält, und alle diese Auflösungen zeigen eine um so größere Mannigfaltigkeit in Hinsicht auf ihre Bestandtheile, je weniger die Natur bei dieser Gattung von Zusammensetzungen in Hinsicht auf bestimmte Verhältnißmengen, die sich dazu vereinigen müßten, strenge Forderungen macht.

Aus diesen Grundsätzen, wenn sie richtig sind, ergiebt sich, daß in der Mineralogie nicht Alles Verbindung sey, oder, daß es eine große Anzahl Producte gebe, welchen diese Benennung nicht ohne Unterschied beizulegen ist, wie manche Schriftsteller thun, weil sie nicht genug darüber nachgedacht haben, was man in der Chemie darunter versteht: anstatt Bedacht zu nehmen, daß die Wissenschaft sich beim Gebrauch derselben eine bestimmte Einschränkung zum Gesetz gemacht hat, wenden sie sie ohne Unterschied auf Gemische an, die damit zu bezeichnen sie sich wohl hütet. Sie verwechseln demnach die Verbindungen mit gewissen erstarrten Auflösungen, gewissen Vereinigungen, mit gewissen Systemen von Zusammensetzungen, womit sie ganz andere Begriffe verknüpft. Die Natur zeigt uns z. B. Verbindungen von Elementen, aber sie bietet uns auch Zusammensetzungen dar, die durch Vereinigung einer größern oder geringern Anzahl jener Verbindungen gebildet sind; aber diese Zusammensetzungen kann man weder mit den Verbindungen vergleichen, noch beide in den naturhistorischen Verzeichnissen in Eine Reihe stellen, weil sie beide nach äußerst abweichenden Gesetzen gebildet sind. Denn die Verbindungen sind im Mineralreiche nur zweifach, höchstens dreifach, und selten vierfach gemischt; fast nur in den organischen Körpern bilden sich deren, die mehr als drei Bestandtheile haben. In

der Klasse von Zusammensetzungen hingegen, von welchen wir sprechen, finden wir bei jedem Schritte solche, die durch die Mischung von drei, vier und fünf verschiedenen Verbindungen gebildet sind. Eben zu dieser Klasse von Vereinigungen, von Zusammensetzungen, von Gemischen wenn man will, und nicht zu der der Verbindungen, im Sinne der Chemie, muß man auch die in Rede stehenden arsenikalischen Erze bringen, so wie alle, die aus drei, vier, fünf Schwefelmetallen zusammengesetzt sind. Diese hier gemachten Unterschiede sind, wie man sehen wird, durch aus der Natur genommene Beispiele gerechtfertigt.

Ehe wir aber zu den Beweisen übergehen, wollen wir einen Augenblick dabei verweilen, einen Einwurf zu heben, den D'Aubuisson gewiß gegen mich gerichtet hat, wenn er in einer Abhandl., wo er die Untauglichkeit mancher Definitionen so gerecht würdigt, sagt: „Die Analysen des Fahlerzes, die Klaproth kürzlich mitgetheilt hat, sind ein neues Beispiel von Verbindungen mit veränderlichen Verhältnißmengen" *). Das Fahlerz, antworte ich, gehört ganz und gar nicht zu jener Ordnung von Verbindungen, mit deren Untersuchung die Chemiker jetzt eben beschäftigt sind, um die Grundsätze ihrer Entstehung ins Klare zu setzen. Eine Verbindung nach unsern Grundsätzen, würde Klaproth Euch sagen, ist das Schwefelsilber, so wie die Verbindungen des Schwefels mit Spießglanz, Quecksilber, Kupfer, ein oxydirtes Metall, ein in Säure verwandeltes Brennliche etc., ist ein von der Natur vorzugsweise auf bestimmte Verhältnißmengen angewiesenes Erzeugniß; kurz ein Ding,

*) Annales de Chimie, T. LVII. (N. 171. Mars 1806.) p. 296, in einer Rechtfertigung der Werner'schen Methode in der Mineralogie gegen Haüy. G.

Ding, das sie, selbst unter den Händen des Menschen, nie schafft, als mit der Waage in der Hand, pondere et mensura. Wisset demnach, würde er hinzufügen, daß die Charactere der wahren Verbindungen, wie die Verhältnißmengen ihrer Bestandtheile, unveränderlich sind. Von einem Pole zum andern findet man sie nach diesen beiden Rücksichten dieselben; bloß ihr äußeres Ansehen kann nach der verschiedenen Weise ihres Aggregatzustandes verschieden seyn, ihre Eigenschaften nie. Man hat noch keine Verschiedenheiten zwischen den Eisenoxyden des Südens und des Nordens gefunden; der Zinnober aus Japan ist aus denselben Verhältnißmengen von Schwefel und Quecksilber gemischt, wie der von Almaden. Das Silber in dem Hornerz aus Peru ist nicht anders oxydirt und gesalzsäuert, als in dem aus Sibirien. In allen Theilen der bekannten Welt werdet ihr nicht zweierlei Kochsalz, zweierlei Salmiak, Salpeter, Gyps, Glaubersalz, Bittersalz, Schwerspath rc. finden; und so sind alle übrige Verbindungen auf der Erde nach demselben Maße gebildet.

Sicher aber ist es nicht so mit jenen Vereinigungen von Verbindungen, die wir verwickelte Mineralien nennen könnten, mit diesen Zusammensetzungen von drei, vier, fünf Schwefelmetallen, welche die Natur durch Schmelzung, durch Auflösung, wäßrige oder trockne, durch Krystallisation, wie es euch auffallen mag, gebildet hat. Hier hob sie das Gesetz der Verhältnißmengen auf, und vereinigte sie mit der größten Gleichgültigkeit, ohne Rücksicht auf Quantität, in allen möglichen Bruchtheilchen, die das Ungefähr irgend angeben kann. Es giebt vielleicht kein, graues oder weißes, Arsenik-, Spießglanz-, Kupfer-, Kobalt-Erz, das aus einer Grube von derselben Beschaffenheit wäre, wie aus einer andern. Aus diesem Grunde werden alle Mineralien dieser Art bei der Analyse eben so veränderliche Mengen von Schwefelmetallen geben, als man in allen Gemischen fin-

den würde, die man im Tiegel nach jedem beliebigen Mengenverhältniß gemacht hätte. Es findet also, wie man sieht, eine unmöglich zu verkennende Scheidungslinie Statt zwischen den Verbindungen, die aus Elementen gebildet sind, und den Vereinigungen, oder, wenn man will (denn wenn wir erst über die Sache uns verstehen, wollen wir, bis dahin, daß man für die zu unterscheidenden Dinge paßlichere Benennungen finde, über Worte nicht streiten), Verbindungen von Verbindungen. Dies sind die Grundunterschiede, auf die man künftig Rücksicht zu nehmen haben wird, wenn die Mineralogie, vorzüglich in Hinsicht auf die Metalle, Fortschritte machen soll. Sie waren sicher denen, die sich mit Analysen beschäftigen, nicht entgangen; aber es wurde dringend, sie wieder vors Auge zu bringen, damit die Mineralogen ihre Aufmerksamkeit darauf richten mögen. Noch länger die primären Verbindungen, die, welche die Natur unveränderlichen Verhältnißmengen unterworfen hat, mit den secundären Zusammensetzungen von Mineralisationen verwechseln, die in allen möglichen Verhältnissen unter einander vereinigt und verschmolzen sind, heißt die Kräfte mit ihren Substraten, das Gebäude mit den darin verschlossenen Schätzen verwechseln.

Aber was für einen Unterschied, wird man fragen, nehmen Sie denn zwischen Ihren chemischen Verbindungen und diesen Vereinigungen von Verbindungen, welche nach Ihnen die Natur keinem bestimmten Mengenverhältnisse unterwirft, an? Ist die Kraft, welche die Auflösung eines Metalles in Schwefel bewirkt, eine andere als die, so ein Schwefelmetall durch ein anderes auflösen läßt?

Ich werde mich nicht beeilen, diese Frage, wie motivirt sie auch ist, zu beantworten, aus Besorgniß, mich in eine Region zu versteigen, welche hinreichend zu beleuchten wir vielleicht noch nicht Thatsachen genug kennen;

aber man wird, hoffe ich, meine Unterschiede nichts desto weniger auffassen, wenn ich sage: — Die Anziehung, welche die Auflösung von Zucker in Wasser bewirkt, mag dieselbe oder eine andere seyn, als die, welche eine bestimmte Menge von Kohlenstoff und Wasserstoff sich in einer andern Quantität von Sauerstoff auflösen läßt, um in unsern Pflanzen Zucker zu bilden; das aber sehen wir deutlich, daß in ihren Resultaten diese beiderlei Anziehungen zu verschieden sind, um sie mit einander verwechseln zu können.

So wird die Auflösung des Salpeters in Wasser für mich nicht das seyn, was die des Stickstoffs in Sauerstoff ist, wodurch Salpetersäure erzeugt wird, oder die der Salpetersäure im Kali, die Salpeter giebt.

Die Auflösung des Ammonium in Wasser ist in meinen Augen eine andere, als die des Wasserstoffs im Stickstoff, die das Ammonium erzeugt.

Die Auflösung des Schwefelsilbers in dem Schwefelspießglanz, wodurch das Rothgiltigerz entsteht, ist nicht wie die des Silbers im Schwefel, die das Schwefelsilber bildet.

Und endlich so ist die Auflösung des Schwefelspießglanzes in dem Spießglanzoxydul in meinem Sinne etwas anderes, als die des Spießglanzes im Schwefel; und der Grund von allen diesen Unterscheidungen scheint mir einleuchtend, denn — — — die Auflösung des Zuckers, Salpeters, Ammoniums im Wasser läßt sich in einer sehr langen Reihe von Verhältnißmengen darstellen, deren Enden unendlich weit von einander entfernt sind; hingegen die Auflösung der Bestandtheile der Salpetersäure, des Salpeters oder Ammoniums, unter einander ist uns nur unter der strengen Bedingung eines einzigen Mengenverhältnisses, höchstens zweier, zugestanden. Wir können demnach, eben so wie die Natur, drei, vier Schwefelmetalle mit einander auflösen, und zwar in un-

endlich vielen verschiedenen Mengenverhältnissen, aber sicher erlaubt sie uns nicht, den Schwefel mit jedem der Metalle in eben so willkührlichen Verhältnissen zu verbinden. Das Schwefelspießglanz kann sich in dem Oxydul in unendlich vielen Verhältnissen auflösen, und giebt dadurch die Lebern, die Gläser, die Safrane und alle die Zwischenstuffen. Ist dies aber derselbe Fall mit dem Spießglanz in Ansehung des Schwefels? Kennen wir zweierlei Auflösungen des einen im andern, oder zwei Schwefelspießglanze? Die Natur hat sich in Hinsicht der Gemische, die wir Verbindungen zu nennen übereingekommen sind, gewisse Gesetze über die Verhältnißmengen auferlegt; indem sie selbst ihnen sich unterwirft, läßt sie es nie zu, daß wir in unsern Nachahmungen uns davon entfernen. Auch scheint es, seitdem die Chemiker sich mit diesem Gegenstande beschäftigen, bis diesen Tag noch keinem von ihnen gelungen zu seyn, uns Ammonium, Salpeter, Schwefelsilber, Schwefelquecksilber, Schwefelkupfer, Schwefelspießglanz rc. zu geben, die in andern, und von den heut zu Tage bekannten verschiedenen, Mengenverhältnissen zusammengesetzt wären. Dies sind, denke ich, Unterschiede, die aller Welt klar scheinen werden; und wenn ich der Mühe ausweiche, sie zu definiren, so fühle ich doch nicht weniger, wie wichtig es ist, auszumachen, ob wirklich zwischen diesen beiden Klassen von Vereinigungen, unter welche ich, wie unter zwei Fahnen, Producte zu ordnen suche, die eben so sehr bei künstlicher Darstellung als in der Natur von einander abweichen, eine Grenze Statt finde oder nicht. Die Wissenschaft hätte vielleicht früher ihnen Namen, durch die ihre Verwechselung vermieden würde, beilegen sollen; indessen verwechselt man sie in der That schon lange nicht mehr.

Ich komme zu unsern Schwefelmetallen zurück. Ich sagte Eingangs, daß der Grund zu den angegebenen Un-

terschieden in der Natur vorhanden sey; ich will jetzt dasjenige zu skizziren suchen, was meine eigenen Arbeiten mir seit einigen Jahren darüber dargeboten haben.

Zusammengesetzte Schwefelmetalle.

Das Schwefeleisen oder der Schwefelkies findet sich in Verbindung mit verschiedenen andern Schwefelmetallen. Wir wollen mit den einfachsten Verbindungen den Anfang machen:

1. mit Schwefelkupfer in sehr verschiedenen Verhältnissen, woraus die Erze entstehen, die wir gelben und goldgelben Kupferkies nennen, auch taubenhälsigen, wenn das Schwefeleisen sich zu oxydiren anfängt, und dadurch das blaue Schwefelkupfer entblößt wird, das weit weniger als jenes zur Oxydation geneigt ist. Das Schwefeleisen ist immer der vorwaltende Bestandtheil. Es ist die gewöhnlichste Erzart, welche man überall zu Gut macht. Sie kommt theils derb, theils krystallisirt vor und ist bald reicher bald ärmer an Kupfer. Man findet dergleichen Erze, die über 0,40 Schwefelkupfer enthalten.

Schmilzt man sie mit Kali, so wird der Schwefelkies auf sein Minimum von Schwefel zurückgebracht. Er giebt mit verdünnter Schwefelsäure Schwefelwasserstoff, und das blaue Schwefelkupfer bleibt, da es unauflöslich ist, allein zurück. Mit sehr schwacher Salpetersäure kann man das blaue Schwefelmetall auch darstellen.

2. der Kupferkies kann in Fahlerz übergehen, wenn verschiedene andere Schwefelmetalle hinzutreten, als Schwefelspiesglanz, Schwefelblei, Schwefelsilber und selbst Schwefelarsenik. Es entstehen daraus Schwefel-Eisenkupferspiesglanz, Schwefel-Eisenkupferblei, Schwefel-Eisenkupfersilber u. s. w.

Der Kupferkies, welcher durch Spiesglanz in Fahlerz verwandelt worden, ist allgemein bekannt. Wir be-

sitzen ihn zu Collado de la Plata, bei Terruel; in der Sierra Vermeja u. a. O. Derjenige, welcher seine graue Farbe dem Schwefelblei und dem reinen Arsenik verdankt, findet sich zu Rio Tinto in Andalusien. Unter den Stufen, die wir aus Amerika erhalten haben, kömmt Kupferkies vor, der durch Silber allein grau gefärbt worden ist.

3. Die drei Schwefelmetalle: Schwefeleisen, Schwefelkupfer und Schwefelsilber verbinden sich nun ferner mit einem vierten, nämlich dem Schwefelspiesglanze, wodurch ein sehr häufig vorkommendes Silberfahlerz entsteht. In diesem Fall geschieht es oft, daß nicht das Schwefeleisen, sondern das Schwefelspiesglanz die drei andern in sich aufnimmt. Es giebt sogar nach Bergmann dergleichen Verbindungen, welche noch Arsenik enthalten. Hier frägt es sich, ob als reines Metall oder als Schwefelmetall? Diese Erze sind überhaupt in Rücksicht des Gehalts an Schwefelsilber so verschieden, und haben so wenig unveränderliche Kennzeichen, daß ein Mineral, welches Born Arseniksilber nannte, nach Romé de Lisle Weißerz ist.

4. Wir haben einige Stufen der Art, wo das Schwefelkupfer an Menge die drei andern Schwefelmetalle übertrifft. Das Erz hat dann ein ziemlich verschiedenes Ansehen, es ist dichter, schwerer zu zersprengen, von bläulicher, weniger metallischer Farbe.

Zu dieser spiesglanzhaltigen Sippschaft gehört der größte Theil der Erze, welche man in den Amerikanischen Bergwerken Negrillo nennt. Man findet dort beständig die vier Schwefelmetalle verbunden, aber in sehr verschiedenen Verhältnissen. Das Schwefelsilber ist beständig in geringerer Menge als die übrigen darin befindlich. Arsenik habe ich nie in ihnen angetroffen. Es giebt auch dergleichen, in welchen das Schwefelkupfer einen gerin-

gern Theil ausmacht, als das Schwefeleisen und Schwefelspiesglanz.

5. Endlich hat man derbe Erze, welche sich durch ihre schwärzliche Farbe und ihre beträchtlichere Schwere auszeichnen, in denen man noch ein fünftes Schwefelmetall, nämlich Schwefelblei findet. Diese Art Negrillo ist sehr reich, wenigstens nach den Stücken, die ich untersucht habe, zu urtheilen. Um sie zu zerlegen, behandelt man sie mit Salpetersäure, welche Metall und Schwefel oxydirt. Hat die Oxydation des Schwefels eine hinreichende Menge Schwefelsäure erzeugt, so findet man kein Blei in der Auflösung, weil es sich als schwefelsaures Blei, zugleich mit dem Spießglanzoxyd, niederschlägt. Reibt man den Niederschlag mit kohlensaurem Kali, so verbindet sich das Bleioxyd mit der Kohlensäure, worauf man es durch schwache Salpetersäure absondern kann.

6. Die Negrillo verbinden sich auch von selbst mit dem Sauerstoffe der Atmosphäre, wodurch alle darin befindliche Metalle in den Zustand von Oxyden versetzt werden, das Silber ausgenommen, das mit dem Schwefel verbunden bleibt.

Oft sind sie mit Schwefelzink (Zinkblende) gemengt, welches man sogleich bemerkt, indem es nicht einen Mischungstheil ausmacht.

7. Ein nicht weniger interessantes Erz, das aus vier Schwefelmetallen besteht, ist das von Cren *), eine Mezle von Valencia. Man findet darin Schwefeleisen, Schwefelkupfer, Schwefelspiesglanz und Schwefelquecksilber vollkommen eines durch das andere aufgelöst. Es kömmt in Nieren von grauer metallischer Farbe, die etwas ins Röthliche spielt, vor. Die Salpetersäure oxy-

*) Im Französischen steht bei diesem Worte in Klammern: la Croix; also wird es wohl heißen Cruz. G.

dirt drei dieser Schwefelmetalle; das Schwefelquecksilber bleibt mit Spiesglanzoxyd vermischt, zurück. Man scheidet sie durch Salzsäure.

Viele Nieren haben sich von freien Stücken oxydirt, wodurch sie ungefähr in denselben Zustand, wie durch Salpetersäure, versetzt worden sind. Es giebt sogar dergleichen, welche im Mittelpunkte noch einen metallischen Kern haben. Die Oxydation hat ihr Volumen vergrößert, ihre Dichtigkeit dagegen vermindert, und durch den zu Vermillon gewordenen Zinnober hat die Masse eine rothe Farbe erhalten. Man findet alsdann das Eisen und Spiesglanz vollkommen oxydirt, und das Schwefelkupfer ist zu kohlensaurem Kupfer geworden. Der Zinnober ist unter den Schwefelmetallen eines von denjenigen, die sich in den Gruben am besten erhalten. Ich glaube nicht, daß man zu Almaden Quecksilberoxyd angetroffen hat. Es findet sich inzwischen daselbst Quecksilberhornerz, welches der Bergdirektor Angulo entdeckt hat, aber wenig, in perlmutterglänzenden, kleinen Krystallen, die auf Sandstein hier und da angeflogen sind. Die vierfache Verbindung von Schwefelmetallen zu Eren ist erschöpft. Es gab davon überhaupt daselbst wenig, und man hat sie auf Quecksilber benutzt. Die Natur schien sie wie zufällig auf die Oberfläche eines Hügels haben fallen lassen, die ganz aus eckigen Bruchstücken bestand, die durch ein neues Kalkcement wieder verbunden waren. Untersucht man die Stelle genau, so sieht man, daß diese Bruchstücke die Trümmer der umherliegenden Berge gewesen seyn müssen, die nicht mehr vorhanden sind. Etwas weniges von diesem Erze erstreckt sich bis nach Bechi, zwei Meilen tiefer am Eingange der Ebene von Valencia.

8 Man findet im Mittelpunkte verschiedener Stücke des salzsauren Kupfers aus Chili, als Kern, ein Fahlerz, das aus Schwefeleisen, Schwefelkupfer und Swefelspiesglanz besteht. Es scheint, daß äußere Einwirkungen die

Oberfläche dieses Fahlerzes oxydirt und in salzsaures Kupfer verwandelt haben.

9. Das Schwefelblei ist eins von den Schwefelmetallen, welche in äußerst verschiedenen Verhältnissen Silber enthalten, doch so, daß das Schwefelblei immer der vorwaltende Bestandtheil ist. Zuweilen verbindet sich Schwefelspiesglanz damit; von dieser Art ist das Erz, in welchem Klaproth 40 p. C. Blei, 20 Silber, 8 Spiesglanz fand; das übrige war Schwefel.

10. Auch der Schwefelkobalt verbindet sich zuweilen mit dem silberhaltigen Bleiglanz; Catalonien hat verschiedene Stufen dieser Art geliefert. Man darf sie nur mit Kali und kleinen Nägeln schmelzen, so findet man den Kobaltkönig auf dem silberhaltigen Blei.

11. Wir haben einfache spiesglanzhaltige Bleierze, wir haben aber auch mit Schwefelkupfer verbundene. Linares in Andalusien liefert Bleierze von einem dem Stahl ähnlichen Korne, welche außer etwas Schwefelsilber, auch Schwefelkupfer enthalten. Diese Erze verwittern und verwandeln sich in Carbonate; allein, das weniger oxydirbare Schwefelkupfer erleidet keine Veränderung, und findet sich noch völlig erhalten im Carbonate.

Es giebt wenig Bleiglanz, der nicht etwas Bleioxyd oder schwefelsaures Blei enthielte; deswegen muß man sich in Acht nehmen, aus damit angestellten Schmelzversuchen zu schließen, daß das Blei in verschiedenen Verhältnissen mit dem Schwefel verbunden sey.

Das Schwefelblei ist eines der Schwefelmetalle, welche man mit Schwefeltellur, Schwefeluran u. s. w. verbunden findet.

12. Das Schwefelspiesglanz enthält sehr verschiedene Mengen von Schwefelsilber, und stellt eine Reihe silberhaltiger Mineralien dar, die zwischen Rothgiltig- und denjenigen Erzen, die von schwarzer Farbe

sind, aber einen rothen Strich geben, inne stehen. Letztere nennt man Sprödglaserz u. s w.

13. Das Arsenik, welches Schwefeleisen in sich aufgelöst enthält, erzeugt die Arsenikkiese, in welchen dies Metall aber keine Verbindung mit dem Schwefel eingeht. Ich bin noch nicht zu völliger Gewißheit gelangt, ob das Verhältniß des einen zu dem andern veränderlich ist; allein man kann nach den verschiedenen Abänderungen und Vauquelin's Erfahrungen nicht daran zweifeln.

14. Es nimmt Schwefelkobalt, Schwefelnickel, Schwefelkupfer und Schwefeleisen zugleich auf. Man findet diese Stoffe bei Untersuchung des weißen und grauen Speiskobalts, des Glanzkobalts und des Kupfernickels. Es giebt deren, die sehr wenig Schwefelnickel in Verhältniß zum Schwefelkobalt haben, und umgekehrt.

Beinahe alle Erze dieser Art enthalten Schwefelkupfer; das von Tunaberg, welches Tassaert untersucht hat, nicht einmal ausgenommen. Es giebt sehr viel Arsenik enthaltende Nickelerze, welche mit Schwefelsilber verbunden sind, und das Verhältniß dieser Schwefelmetalle ist sowohl unter einander selbst, als zum Arsenik verschieden.

15. Setzt man diese Erze in einer Retorte der Sublimation aus, so findet man deren, die 30 p. C. reines Arsenik liefern, andere geben weniger. Der Rückstand ist immer ein Gemisch von Schwefelmetallen, die einen Theil ungeschwefelten Arseniks zurückbehalten haben. Erhitzt man sie mit Schwefel, so sublimirt sich das Arsenik als Realgar, und läßt die andern Schwefelmetalle zurück, welches satsam beweist, daß selbst der Rest von Arsenik, welchen die Schwefelmetalle zurückhielten, nicht mit Schwefel verbunden war.

16. Ein Kobalterz von Schlagtwirg (unstreitig Schladming) in Steyermark, das grau, derb und gleichförmig

ist, giebt gediegen Arsenik, am Ende aber etwas Realgar; welches, wie ich glaube, geschieht, wenn der Schwefelkies seinen überschüssigen Schwefel entläßt, um zum minimum zurückzukehren. Der Rückstand enthält noch Arsenik und Schwefelmetalle, namentlich Eisen, Kupfer, Kobalt und Nickel, welches letztere in größerer Menge als das Kobalt vorhanden ist.

Ein mit grauen Adern durchzogener rother Kupfernickel von Adreasberg giebt Arsenikkönig und kein Realgar. Der Rückstand enthält Schwefelmetalle und etwas Arsenik. Jene sind Kupfer in geringer Menge, Eisen, Nickel und Kobalt. Das Nickel waltet vor.

Die Tunaberger Kobaltkrystalle geben Arsenik und Realgar; die andern Metalle sind darin geschwefelt. Sie enthalten Eisen in Ueberfluß, wenig Kupfer, Kobalt, aber kein Nickel.

Der Kupfernickel von Poplet in Catalonien enthält Arsenik, Eisen, Kupfer, Nickel in geschwefeltem Zustande, aber kein Kobalt. Er ist röthlich, und liegt zerstreut in einem kieselhaltigen Gestein.

Der Kupfernickel von Sierra-Vermeja ist eine reine Verbindung von Nickel und Arsenik ohne allen Schwefel; seine Auflösungen trüben den Baryt nicht. Wenn das Nickel einmal Bedürfniß werden sollte, so wird es aus diesem Erze am leichtesten zu gewinnen seyn. Man überreichte es dem Ministerium als ein Silbererz, und hatte eine Stange von diesem Metalle beigefügt. Angulo und Fernandez untersuchten es, fanden aber keine Spur von Silber u. s. w.

Grauer Speiskobalt von Tobschau in Oberungarn. Er ist mit einem grünlichen Oxyd gemengt, welches wässerige Schwefelsäure auflöst. Die Auflösung enthält arseniksaures Nickel. Wird der metallische Theil in Salpetersäure aufgelöst, so zeigt sich Schwefel, Eisen, Nickel und Arsenik, aber kein Kobalt. Derselbe giebt, der

Sublimation ausgesetzt, kein Arsenik, ob er es gleich in Menge enthält.

Viele andere Nickel- und Kobalterze, die reich an Arsenik sind, geben bei der Sublimation kein Arsenik. Es muß außer den Schwefelmetallen noch ein Theil Nickel oder Kobalt im metallischen Zustande sich befinden, welche sich mit dem Arsenik verbunden haben, und es verhindern, sich zu sublimiren. Ich habe vergessen zu untersuchen, ob das Arseniknickel von Sierra-Vermeja sein Arsenik bei der Sublimation fahren läßt; ich glaube es aber nicht.

Ein schwerer grauer Speiskobalt von Schureberg (Schneeberg?) gab 8 bis 9 p. C. reines Arsenik, dann einige Spuren von Realgar. Sein Rückstand mit Schwefel erhitzt, lieferte desselben eine ansehnliche Menge. Das Arsenik war also nicht im geschwefelten Zustande darin. Derselbe Rückstand, der nicht mit Schwefel behandelt worden war, enthielt außer Arsenik Schwefeleisen, Schwefelkobalt, ein wenig Schwefelkupfer, aber kein Nickel.

Ein graues, derbes, reines, arsenikreiches Kobalterz aus Arragon verlor bei der Sublimation nichts. Arsenik war aber in Menge darin. Mit Schwefel sublimirt gab es viel Realgar. Welcher Stoff hält das Arsenik zurück? Ich werde es zu erforschen suchen. Dieses Erz enthält Kobalt, Eisen, Kupfer, in geschwefeltem Zustande ohne Nickel.

Ein anderes graues, traubiges, sehr schweres Erz aus Sachsen gab Arsenikkönig, aber wenig in Vergleich mit der Menge, die es davon enthält, darauf einen Anflug von Realgar. Es lieferte Schwefelkobalt, Schwefeleisen und Schwefelkupfer, aber kein Nickel.

Es scheint nach dem, was Patrin erzählt, daß man kaum Zweifel über das Schwefelkobalt erheben könne, um so weniger, da es schon im grauen und weißen Speis-

Kobalt u. a. vorhanden ist. Ich habe aber bis jetzt dasselbe noch nicht gesehen.

Das Nickel, Kobalt, Eisen und Kupfer sind vier Metalle, die sich ohne Schwierigkeit in den Auflösungen aller dieser Erze erkennen lassen. Der Schwefelwasserstoff fället das Kupfer und Arsenik; verbindet man aber letzteres mit so viel Sauerstoff, daß es in den Zustand der Säure versetzt wird, so wird ersteres nur allein gefället. Die Arseniksäure wird erst viel später angegriffen, und dadurch hat man ein sicheres Mittel beide zu trennen. Nachher erhitzt man die Auflösung, um das Eisen wieder zur höchsten Oxydation zu bringen; hierauf fället man mit Kali, und thut sodann Ammonium hinzu, welches das Kobalt- und Nickeloxyd aufnimmt und das Eisenoxyd zurückläßt. Die ammoniakalische Auflösung wird dann einer sehr gelinden Wärme ausgesetzt: das Nickeloxyd scheidet sich während des Verdunstens aus, und das Kobaltoxyd bleibt allein aufgelöst.

Ich habe verschiedene Speisen analysirt, oder von jenen Königen, die sich auf dem Boden der Tiegel sammeln, worin man Kobaltglas schmilzt. Diese sind ein wiedererzeugtes Erz, worin man Arsenik, Kobalt, Wismuth, Eisen, Kupfer und Schwefel findet.

Bei der Auflösung in Salpetersäure setzt sich arseniksaures Wismuth ab, das in der Säure nur wenig auflöslich ist; was noch davon in Auflösung geblieben ist, scheidet sich beim Abdunsten aus. Die übrigen Metalle werden wie vorhin erkannt. Ich habe in den Speisen stets mehr Nickel als Kobalt gefunden. Mir dünkt, gelesen zu haben, daß man sie wiederum calcinire, um sie nochmals der Verglasung auszusetzen, und dadurch den Kobalt zu erschöpfen.

Diese kleine Zahl von Beispielen, welche die Chemiker mit den Beobachtungen vermehren könnten, welche sie in diesem Gebiete gemacht haben, ist doch bereits hinrei-

chend, um den Unterschied, den wir zu Anfange dieser Bemerkungen aufgestellt haben, zu begründen. Selbst die Lehre von den erdigen Fossilien, die so reich an Gemischen ist, deren Verhältnißmengen noch in viel ausgedehnterm Maße unter einander abweichen, als es selbst bei den bloß metallischen der Fall ist, scheint mir ebenfalls mehr denn je fähig, aus diesen beiden Gesichtspunkten studirt zu werden *). Aber da ich nicht im Stande bin, allein ein so großes Feld zu bearbeiten, so eile ich zu meinem Gegenstande zurück, um zum Schlusse zu bemerken: daß es sehr zu wünschen ist, die Chemie möge von ihrer Seite nicht länger anstehen, ihre Art, von den Analysen Rechenschaft zu geben, zu vervollkommnen, da sie mangelhaft ist. Sagen: dieses oder jenes Erz hat so viel Silber, Kupfer, Spießglanz, Arsenik, so viel Schwefel gegeben, giebt uns von seiner Organisation, seiner Natur rc. keine unterrichtendere Vorstellung, als ein Bau-

---

*) Verlangt man einen auffallenden Beweis von dieser Wahrheit? Man betrachte den Granat in Hinsicht der Verhältnißmengen seiner Bestandtheile: sind sie nicht in verschiedenen Exemplaren ausnehmend abweichend? Ein Gemisch, worin die Kieselerde von 36 bis 52, die Thonerde von 16 bis 22, der Kalk von 3 bis 32, das Eisen von 6 bis 41 abweicht (Vauquelin), wird sich in einem auf chemische Analyse gegründeten lithologischen Systeme nie jenen auf bestimmte Verhältnißmengen gegründeten Verbindungen, die jede Erde mit den bekannten Säuren hervorbringen kann, anreihen lassen, und ohne Zweifel wird man eben dieses von den verschiedenen Arten des Feldspaths, des Zeoliths, des Prehnits, des Talks, Asbestes, des Cyanits, des Chlorits, Hornsteins, Kieselschiefers, Vesuvians, Schiefers, den unbestimmbaren Schörlarten, kurz von allen den verwickelten Fossilien sagen müssen, worin wir nichts finden, als Erden, die durch andere Erden aufgelöst sind. Diese scheint es der Natur gefallen zu haben dadurch zu bilden, daß sie, in allen möglichen Mengenverhältnissen, die Kieselerde mit Thonerde, Kalkerde, Talkerde, Eisen- und Manganesoxyd, Natron, Kali, Baryt rc. durchkne-

meister uns vom Louvre gäbe, wenn er, nachdem er es niedergerissen hätte, sagte: es war aus Quadersteinen, Ziegeln, Schiefer so viel, und aus Kalk und Gyps so viel zusammengesetzt. Der Naturhistoriker wird immer das Recht haben, zu fragen, ob in dem Exemplar, das er zur Analyse gab, die vier oder fünf Bestandtheile, so man drin fand, sich gegenseitig sättigten; ob der vorhandene Schwefel dazu hinreichte; ob eins der Metalle mit letzterm nicht in Verbindung war; ob die Oxydation nicht angefangen hatte, die Art des Bestehens abzuändern; ob u. s. w. u. s. w.

Diese Bemerkungen, die bloß die Vervollkommnung der Analyse zum Zweck haben, lassen sich auf alle unsere analysirten Fossilien anwenden. Fast überall heißt es: so und so viel Eisenoxyd. Die vielen Abänderungen von Spatheisenstein, Hornblende, Serpentin, Schiefer, Trapp, Basalt ꝛc. enthalten alle Eisen in Ueberfluß: aber enthalten sie es zum Minimum, oder enthalten sie es zum Ma-

---

tete, und sie entziehen sich um so mehr dem Gesetz bestimmter Verhältnißmengen, je größer die Zahl ihrer Factoren ist. Aber so ist es gewiß nicht mit jenen zweifachen Verbindungen der Lithologie, wie die der Schwefelsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure, Borarsäure, Flußspathsäure, Molybdänsäure mit der Kalkerde, Talkerde, Thonerde, Baryt, Strontian ꝛc., die auf der ganzen Erde von gleicher Beschaffenheit sind. Diese Wahrheit, welche die Analyse schon für die größte Anzahl dieser Art von Verbindungen dargethan hat, wird unfehlbar bald auch auf alle die sich ausdehnen lassen, welche die Chemie aus diesem Gesichtspunkte noch nicht geprüft hat. Nur ist nicht zu vergessen, daß, um die Charactere der in der Natur vorkommenden zweifachen Verbindungen wirklich wahrzunehmen, und sie mit den Merkmahlen ihrer größten Einfachheit zu erblicken, man stets, in Gedanken oder durch die Analyse, jene beigemengten Substanzen entfernen müsse, die ihrem Bestehen fremde sind, jene unverbundene Bestandtheile, die ihre Reinheit beeinträchtigen, und ihre ursprüngliche Physionomie mit einer fremden Maske bedecken. Pr.

timum oxydirt? Und doch hängt es nur hiervon ab, ob jene Gemische roth, gelb, grün, bläulich, undurchsichtig, durchsichtig ꝛc. sind.

2.

Ueber die Krystallisation des Arsenikkieses;

vom

Prof. Bernhardi.

(Hierzu die 1te Kupfertafel.)

Nirgends hat sich vielleicht der scharfsinnige Hauy bei Bestimmung der Grundform der Krystallisationen so sehr geirrt, als bei der des Arsenikkieses (fer arsenical). Er beschreibt sie als ein gerades Prisma, dessen Grundflächen Rauten bilden. Die große Diagonale dieser Rauten soll sich zur kleinen ungefähr wie $\sqrt{8}:\sqrt{5}$, und zur Höhe wie 3:2 verhalten. Hauy selbst gesteht, daß er keine Krystalle zur Hand gehabt habe, nach welchen er die Grundform genauer hätte bestimmen können, indem ihre Flächen theils gestreift, theils zu schmal gewesen seyn; die Schuld der unrichtigen Ausmessung fällt also nicht auf ihn, sondern auf die mehrentheils sich hierzu gar nicht eignenden Krystalle. Da ich durch den Besitz einiger sehr vollkommnen Krystalle in den Stand gesetzt bin, dies Versehen zu berichtigen, und die Resultate meiner Untersuchung auch noch in andrer Hinsicht Interesse haben möchten, so glaube ich nicht länger mit ihrer Bekanntmachung anstehen zu dürfen.

Die gewöhnlichste Form, in welcher der Arsenikkies vorkömmt ist die Fig. 3. vorgestellte. Hauy findet bei dieser den Winkel, welchen die meist gestreiften Flächen ee bilden, ungefähr 155°, die Flächen ss stoßen dagegen

nach

nach ihm unter 103½° zusammen. Auf dieser Ausmessung beruht die angenommene Grundform. Als ich diese Angaben an meinen Krystallen prüfte, fand ich sogleich eine beträchtliche Abweichung. Der Winkel, welchen die Flächen ee bildeten, betrug nur ungefähr 127°, und derjenige, unter welchem die Flächen ss zusammentrafen, etwa 112½°.

Da die Flächen ee sowohl durch ihre Streifen, als durch den Winkel, den sie bildeten, mit den Flächen, welche Hauy am Schwefelkiese, dessen Grundform der Würfel ist, mit ebendenselben Buchstaben bezeichnet hat, übereinkamen, da überdies von Werner der Würfel als Krystallisation des Arsenikkieses angeführt wird, und ich ihn selbst in dieser Gestalt krystallisirt besaß, so glaubte ich einen Versuch machen zu dürfen, ob sich nicht auch die Flächen ss aus einem Gesetze der Decrescenz, das auf einen Würfel wirkte, ergäben. Ich nahm für dasselbe $G\frac{1}{2}\frac{1}{2}G$ als eins der einfachsten an; der Winkel beträgt dann 112° 37′ 12″, welches mit der Erfahrung übereinstimmt. Eben dasselbe Gesetz, wenn es auf die Kanten B und C der Grundform wirkt, bringt auch die übrigen Flächen hervor, so daß im Grunde alle vorkommende Flächen nur aus zweierlei Gesetzen der Decrescenz entspringen.

Die mir bekannten Krystallisationen des Arsenikkieses sind folgende:

1. Würflicher, (cubique), $\overset{P}{p}$ (fig. 1.) Hauy erwähnt diese Form nicht. Wahrscheinlich würde er ihn primitiven genannt haben; da indessen die ganze Theorie der Grundform auf einer Hypothese beruht, so ziehe ich obige Benennung vor.

2. Prismatischer, (prismé) $G\frac{1}{2}\frac{1}{2}GP$ (Fig. 2.) Es ist Hauy's Fer arsénical primitif.

3. Ditetraëdrischer, (di-tetraëdre), $G\frac{3}{2}\frac{3}{2}GB$ (Fig. 3.) Haüy führt ihn unter demselben Namen an.

4. Quadrioctonaler, (quadri-octonal), $G\frac{3}{2}\frac{3}{2}GBB$ (Fig. 4.) Auch von Haüy bemerkt.

5. Pyramidalischer, (pyramidé), $G\frac{3}{2}\frac{3}{2}GCB$ (Fig. 5.) Eine noch nicht beschriebene Abänderung.

Maaße der vorzüglichsten Einfallswinkel.

	nach mir	nach Haüy
von e auf e	126° 52′ 11″	154° 56′
— s — s }	112° 37′ 11″	103° 20′
— s′ — s′ }	67° 22′ 49″	76° 40′
— s″ — s″ }		
— s — s″	133° 48′ 46″	— —
— s′ — e	150° 15′ 21″	139° 25′
— s′ — z	146° 18′ 35″	143° 7′

Das Merkwürdigste an der Krystallisation ist theils dies, daß die Gesetze so unvollständig wirken, indem, wenn die Decrescenz auf gleiche Weise an allen Kanten des Würfels erfolgte, die Gesetze, aus welchen die Flächen e und s entspringen, entweder ein Dodekaëder mit gleichen und ähnlichen fünfseitigen Flächen, oder einen vier und zwanzigflächigen Krystall mit gleichen und ähnlichen dreiseitigen Flächen geben würden, je nachdem auf die Kanten der Grundgestalt nur eine Fläche schief aufgesetzt ist, oder zwei Flächen in entgegengesetzter Richtung die Kanten der Grundgestalt verdrängen.

Bemerkenswerth ist es ferner, daß die Flächen s aus einem Gesetz der Decrescenz entspringen, das noch bei keinem regelmäßig krystallisirten Minerale bemerkt wor-

den ist, ungeachtet diese so häufig vorkommen. Bisher kannten wir nur drei Gesetze, welche auf die Kanten des Würfels wirken, nämlich $\overset{1}{B}$, $\overset{2}{B}$, $\overset{3}{B}$. Das vierte $\overset{\frac{3}{2}}{B}$ ist dem Arsenikkiese eigen.

Jetzt wollen wir noch einige allgemeine Formeln suchen, nach welchen man die Einfallswinkel der Flächen und die ebenen Winkel berechnen kann, welche durch irgend ein Gesetz der Decrescenz auf die Kanten des Würfels entstehen.

Wirken die Gesetze vollständig, so entsteht in der Regel ein vier und zwanzigflächiger Körper, dessen Flächen sämmtlich gleiche und ähnliche gleichschenkliche Dreiecke bilden (Fig. 6.). Da die Basen dieser gleichschenklichen Dreiecke den Kanten des Würfels entsprechen, so läßt sich der daraus entstandene Körper so betrachten, als wenn auf jede Fläche des Würfels ghdf, delm u. s. f. eine vierseitige Pyramide aufgesetzt sey, die in der Regel stumpf ist, wie aghdf. Eine solche stelle Fig. 7. abgeschnitten vor, es sey ein Perpendikel, von a auf die Grundfläche gelassen, oc laufe parallel mit gh, oe mit gd, so ist cd = $\frac{1}{2}$gd = $\frac{1}{2}$df = de = oc = oe. Wenn nun x : y das Verhältniß der Anzahl der Theile, die durch des Gesetzes Abnahme bestimmt werden, ausdruckt, und x die kleinere, y die größere Zahl bedeutet, (bei einem Gesetze $\overset{1}{B}$ z. B. wird x = 1, y = 2, bei einem Gesetze $\overset{\frac{3}{2}}{B}$ x = 2, y = 3.) so verhält sich ao : oe = x : y, woraus man die Einfallswinkel der gegenüberstehenden Seiten, so wie der darunter liegenden leicht finden kann. Da ac = $\sqrt{(x^2+y^2)}$ und cd = y, so lassen sich hieraus leicht die ebenen Winkel berechnen. Um den Einfallswinkel zweier an einander liegenden Flächen zu bestimmen, ziehe man of und op, so daß letztere Linie senkrecht auf ad steht, so verhält sich im Dreiecke fop fo : op = $\sqrt{(2y^2+x^2)}$: x. — Sezt man

$x = y$, welcher Fall bei dem Gesetz $\overset{2}{B}$ eintritt, so fallen je zwei Dreiecke, die mit ihren Basen zusammenstoßen in eine Ebene, es entsteht dann ein Dodekaëder mit gleichen rautenförmigen Flächen, und der Winkel, unter welchem zwei gegenüberstehende Flächen zusammenstoßen, wird ein rechter.

Wirken die Gesetze nur zur Hälfte, so entsteht in der Regel ein Dodekaëder mit gleichen und ähnlichen fünfseitigen Flächen. Von den Seitenlinien dieser Flächen sind vier einander gleich, die fünfte aber ungleich, so lange das Verhältniß $x:y$ ein rationales bleibt. Fig. 8. stelle ein solches Dodekaëder vor und gdfhklmn sey der Würfel, der ihm zu Grunde liegt, so sind in jeder fünfseitigen Fläche, wie abfpd, ad, dp, pf, fb einander gleich. Jede dieser Flächen wird durch die Kante des Würfels in zwei Theile getheilt, wovon der eine dfp ein gleichschenkliches Dreieck, der andere abfd ein Trapez vorstellt. Es läßt sich daher ein solches Dodekaëder als ein Würfel betrachten, auf dessen Flächen Keile wie abgdfh aufgesetzt seyen. Fig. 9. stelle einen solchen Keil abgesondert vor; ao sey ein Perpendikel von a auf die Fläche ghfd gelassen, oc laufe parallel mit gh, so wird sie gd in zwei gleiche Theile theilen; ferner ziehe man oe parallel mit gd, und die Linien ac, ae. Es bedeute x wieder die kleinere, y die größere Zahl des Gesetzes der Decrescenz, so ist, wenn man $ao = yx$ setzt $oe = cd = y^2$ und $oc = de = x^2$, $ac = \sqrt{(yx^2 + x^4)}$, $ae = \sqrt{(y^4 + yx^2)}$, $ad = \sqrt{(y^4 + yx^2 + x^4)}$, $ab = 2(y^2 - x^2)$, woraus man die Winkel bald finden kann. Bei einem Gesetze $\overset{2}{B}$ (wo $x = y$) verschwindet die Linie ab gänzlich, und es entsteht ein Dodekaëder mit Rautenflächen.

Um zu finden, welches Gesetz der Decrescenz erforderlich sey, wenn die Flächen völlig regelmäßige Pentagone vorstellen sollen, setze man ad = ab d. i. $\sqrt{(y^4 + yx^2 + x^4)}$

$= 2 (y^2 - x^2)$, so wird man finden, daß $x^2 = y^2 - yx$, also $\left(\frac{\sqrt{5}+1}{2}\right) x = y$, woraus sich ergiebt, daß um ein völlig regelmäßiges Pentagonaldodekaëder zu erhalten, $y : x = \sqrt{5} + 1 : 2$ seyn müßte, ein Verhältniß, welches bei Krystallen nicht vorkommen kann, da es irrational ist. Hauy hat diesen Satz schon, aber auf eine andere Weise bewiesen. Vielleicht ist manchem der gegenwärtige Beweis noch einleuchtender.

Da dem Arsenikkiese so gut als dem Schwefelkiese die regelmäßige Form zu Grunde liegt, und bei ihm das sonst selten vorkommende Gesetz $\overset{=}{B}$ ebenfalls statt findet, da ferner fast in jedem Arsenikkiese auch Schwefeleisen gefunden worden, so kann allerdings die Frage aufgeworfen werden, ob der Arsenikkies als eine eigene Art, als Arsenikeisen, oder als eine bloße Abart des Schwefelkieses, als arsenikhaltiges Schwefeleisen zu betrachten sey. Zwar will man in manchem Arsenikkiese gar keinen Schwefel gefunden haben *), allein da der Kalkspath einen Beweis zu geben scheint, wie außerordentlich klein die Menge eines Stoffs seyn kann, um einer ganzen Masse die Form zu geben, so dürfte eine genaue wiederholte Untersuchung des Arsenikkieses nicht am unrechten Orte seyn.

*) Wenn man nämlich mit Hauy den sogenannten Silberarsenik von Andreasberg, welchen Klaproth zerlegt hat, als eine Abänderung des Arsenikkieses betrachten will. Wahrscheinlich gehört dieser aber mehr zum Spießglanzsilber, wenigstens giebt ihm dieses die Form, und Arsenikeisen ist nur ein zufälliger Bestandtheil desselben.

3.

Nachricht über ein neues Mineral, Jenit genannt.

(Aus einem Schreiben von D'Aubuisson an den Herausgeber).

Der Jenit ist auf der Insel Elbe entdeckt und von H. Le Lievre benannt und charakterisirt worden.

Seine Farbe ist theils sammtschwarz, theils bräunlichschwarz.

Er kommt sowohl derb, als krystallisirt vor. Der derbe besitzt einen aus einander laufend strahligen Bruch. Die vorzüglichsten Formen, in welchen sich der krystallisirte findet, sind folgende:

1. Das (wie es scheint) rechtwinkliche vierseitige Prisma mit vierflächiger stumpfer Zuspitzung ungefähr von 104°; die Zuspitzungsflächen sind auf die Seitenflächen des Prisma's aufgesetzt.

2. Das schiefwinkliche vierseitige Prisma, dessen Seitenflächen sich ungefähr unter 98° und 82° schneiden. An den Endflächen ist es zugeschärft; die Zuschärfungsflächen sind auf die stumpfen Seitenkanten des Prisma's aufgesetzt und stoßen ungefähr unter einem Winkel von 114° zusammen. Die stumpfen Seitenkanten des Prisma's sind zuweilen auch zugeschärft, und diese Zuschärfungsflächen vereinigen sich ungefähr unter 112°.

Die Krystalle der ersten Abänderung sind vollkommen schwarz, ihre Seitenflächen stark in die Länge gestreift, ihre Zuspitzungsflächen glatt und stark glänzend. Diejenigen von der zweiten Abänderung sind äusserlich matt und bräunlichschwarz.

Der Bruch ist uneben, fettglänzend, wie der des phosphorsauren Braunsteins.

Man bemerkt drei Durchgänge der Blätter, wovon zwei mit den Zuschärfungsflächen der stumpfen Seitenkanten des schiefen Prisma's parallel laufen. Der dritte

entspricht der kleinen Diagonale des Rhomben, welchen man erhalten würde, wenn man das schiefe Prisma senkrecht durchschnitte. Vielleicht ergeben sich bei genauerer Untersuchung noch andre Durchgänge.

Er ist undurchsichtig, und

halbhart (ritzt das Glas stark, aber nicht den Feldspath).

Sein spec. Gew. beträgt 3,82—4,06.

Der atmosphärischen Luft ausgesetzt, bekommt er auf seiner Oberfläche einen braunen oder gelben ockerartigen Ueberzug.

Vor dem Löthrohre schmilzt er leicht zu einem schwarzen Glase, das vom Magnete gezogen wird.

Er löst sich in den Säuren, namentlich in der Salzsäure auf.

Chemische Analyse von

	Descotils	Vauquelin	
Kieselerde	28,	29,	30,
Alaunerde	0,6	0,	0,
Kalk	12,	12,	12,5
Eisenoxyd	55,	57,	57,5
Braunsteinoxyd	3,		
	98,6	98,	100,
Verlust	1,4	2,	0,

Das Muttergestein, in welchem er gefunden wird, ist grün, strahlig und faserig, wie der Strahlstein; und wahrscheinlich ist er nur eine Abänderung desselben oder der Hornblende, da diese nach Hauy mit jenem vereinigt werden muß. Sie bilden zusammen ein mächtiges Lager, das etwas Quartz und Arsenikkies enthält, und auf Urkalkstein aufliegt.

Le Lievre hat ihm den Namen Jenit zum Andenken an die mineralogische Gesellschaft zu Jena, deren Mitglied er ist, gegeben. D'Aubuisson wollte ihn zum Andenken Le Lievre's Lepor nennen, von Lepus, oris.

4.

Neueste Untersuchungen über den Türkis.

Vorerinnerung.

Bei der Mittheilung zweier vor kurzem angestellten Untersuchungen des Türkisses dürfen wir wohl dasjenige, was Reuß in seinem Lehrbuch der Mineralogie Th. II. Bd. 3. S. 511. darüber zusammengetragen hat, so wie Reaumur's Abhandlung über denselben, welche sich im 2ten Bande des Hamb. Mag. übersetzt findet, als bekannt voraussetzen. Aus den neuesten Untersuchungen ergiebt sich, daß unter dem Türkisse wenigstens zwei ganz verschiedene Substanzen begriffen werden, so wie es die ältern Verhandlungen darüber schon wahrscheinlich machten. John's Versuche bestätigen die von Lowitz bekannt gemachten Resultate, daß die Türkisse von Pischapur aus viel Thonerde, etwas Kupfer und Eisen bestehen, da hingegen Bouillon-Lagrange's Analyse ausser allem Zweifel setzt, daß viele Türkisse thierischen Ursprungs sind. Zwei wesentlich verschiedene Substanzen machen zwei verschiedene Namen nöthig. Am schicklichsten würde es seyn, für die größtentheils aus Thonerde bestehenden den alten Namen Calais wieder zu gebrauchen.

A.

Untersuchung des Türkisses *), von Bouillon-Lagrange.

Verschiedene Mineralogen haben die Türkisse unter die Kalkarten und die Körper, welche man undurchsichtige Edelsteine nannte, aufgenommen; andre haben sie

*) Im Auszuge, mit Weglassung des bekannten Historischen aus Annales de Chimie T. LIX. (Août 1806.) P. 180—195.

wegen ihrer blauen oder grünen Farbe zu den Kupfererzen gezählt.

„Die Türkisse" sagt Chaptal in den Anfangsgründen der Chemie „sind von Kupferoxyd gefärbte Knochen. Ihre Farbe geht häufig ins Grüne über, welches von einem veränderten Zustande des Oxyds herrührt. Der Türkis aus dem untern Languedoc giebt, der Einwirkung des Feuers ausgesetzt, einen üblen Geruch von sich, und wird durch Säuren zersetzt; der aus Persien verbreitet keinen Geruch und wird auch nicht von Säuren angegriffen. Sage vermuthet, daß in dem letztern die Knochenmaterie in Agath umgeändert worden ist."

Man findet viel Türkisse in Persien, aber nicht in der Türkei, wie man nach dem Namen vermuthen sollte. Sie kommen aus zwei Gruben *); die eine heißt der alte Fels, welche drei Tagereisen nordwestlich von Meched unweit Nichaburg liegt; die andre fünf Tagereisen davon entfernte führt den Namen: neuer Fels. Die Türkisse aus der zweiten Grube sind von einem unangenehmen Blau, das sich ins Weiße zieht, sie sind auch sehr wohlfeil. Allein seit dem Ende des letzten Jahrhunderts hatte der König von Persien verboten, in dem alten Fels für andre Personen, als für ihn zu graben, weil die dasigen Goldschmidte nur in Drath arbeiten, und die Kunst auf Gold zu emailliren nicht verstehen. Sie bedienten sich daher zur Garnirung der Säbel, Dolche und andrer dergleichen Arbeiten der Türkisse aus dieser Grube statt Emails. Sie ließen sie schneiden, und setzten sie in Kasten gemäß den Blumen und andren Figuren, die sie von Natur bilden.

*) Man sehe den Abrégé des Voyages, par M. de la Harpe, t. VI. p. 507.

Beschreibung des untersuchten Türkisses von unbekanntem Vaterlande.

Physische Eigenschaften.

Spec. Gewicht, 3,127; Farbe, hellgrün und blau; Oberfläche, glatt; Härte, das Glas schwach ritzend; schwer zersprengbar; Strich, grünlich grau; Bruch, glatt.

Chemische Eigenschaften.

Vor dem Löthrohre verliert er seine Farbe und wird graulichweiß, schmilzt aber nicht. — Durch Erhitzen in einem Platintiegel erhält er dieselbe Farbe, wird aber zerreiblich und läßt sich leicht in Pulver verwandeln; dabei erleidet er einen Gewichtsverlust von 0,06.

Salpetersäure und Salzsäure lösen den Türkis gänzlich auf; erstere Auflösung ist ungefärbt, letztere gelb.

Die salpetersaure Auflösung wurde durch Kalkwasser in weißen Flocken gefället; ebenfalls, aber reichlicher, durch Ammonium im Ueberschuß, wobei die überstehende ammoniakalische Flüssigkeit nicht die mindeste blaue Farbe annahm; kohlensaures Ammonium bewirkte auch einen Niederschlag; durch kleesaures Ammonium entstand ein sehr leichter und sehr fein zertheilter Niederschlag; blausaures Kali gab ein dunkelblaues Präcipitat.

Zur vollständigen Analyse wurden 100 Thl. Türkis in 300 Salpetersäure von 36° aufgelöst, wobei von Anfang bis zu Ende ein gelindes Aufbrausen erfolgte; das aufgefangene Gas war Kohlensäure. Die Auflösung wurde zur Trockne abgeraucht und geglühet, und nachher wieder in salpetersäuerlichem Wasser aufgelöst, was vollständig geschahe, zum Beweise, daß das Eisen darin nicht als rothes Oxyd sondern in Verbindung mit Phosphorsäure vorhanden sey. Die Auflösung wurde mit kaustischem Ammonium gefället; aus der vom Niederschlage abgesonderten Flüssigkeit fällete kohlensaures Ammonium kohlensauren Kalk, beim nachherigen Verdunsten aber

keine Talkerde. Jenen Niederschlag mit kaustischem Kali behandelt u. s. w. gab Thonerde. Hierauf wurde er durch Schwefelsäure zersetzt, und aus der erhaltenen sauren Flüssigkeit das Eisen durch blausaures Kali gefället. Als diesen Niederschlag nachher verbrannt und darauf das Oxyd mit Kali geglühet wurde, so war die Masse grün, und gab eine eben solche Auflösung, die durch etwas Salzsäure schön roth wurde, zum Zeichen eines Mangangehalts.

Eine andere Portion Türkis wurde nach Fourcroy's und Vauquelin's Methode (N. allg. Journ. d. Chem. Bd. 1. S. 555 fg.) geprüft. — So ergaben sich folgende Bestandtheile:

Phosphorsaurer Kalk	80
Kohlensaurer Kalk	8
Phosphorsaures Eisen	2
Phosphorsaure Talkerde	2
Manganesoxyd eine Spur	
Thonerde	1,5
Wasser und Verlust	6,5
	100

„Obgleich ich bei der Analyse mehrerer Türkisse dieselben Resultate erhielt, so läßt sich doch nicht entscheiden, ob alle von gleicher Beschaffenheit seyn mögen. Die von mir angewandten waren den im Museum der Naturgeschichte befindlichen vollkommen ähnlich; Herr Hauy, den ich deshalb frug, wußte nicht, ob letztere aus Persien wären. H. Guyton glaubt, daß zwischen den persischen und den occidentalischen Türkissen ein Unterschied sey: er sagte vor einigen Jahren, in seinen mineralogischen Vorlesungen in der polytechnischen Schule, daß erstere Kieselerde enthielten. Dies mag vielleicht zufällig Statt finden; ich habe sie aber in keinem der von mir untersuchten gefunden. Uebrigens rechnet Guyton selbst sie zu den fossilen Knochen, und er hat hierüber ei-

nige vergleichende Versuche angestellt. Er fand, daß fossile Knochen im Feuer eine ähnliche Farbe, wie die der Türkisse, annahmen; daß sie durch Digeriren in einer ganz schwachen alkalischen Lauge auch blau wurden, und daß diese blaue Farbe von verschiedener Schattirung war und aus Grünlichblau in Dunkelblau überging; endlich, daß Knochen, der Luft ausgesetzt, blau (im Original steht, wahrscheinlich durch einen Fehler blancs) wurden. Ebenfalls bemerkten Fourcroy und Vauquelin, daß stark gebrannte Knochen eine bläuliche Schattirung annahmen, die ihnen von phosphorsaurem Eisen herzurühren schien (S. d. Journ. Bd. 2. S. 640.)."

„Es kann daher kein Zweifel mehr über den färbenden Bestandtheil der Türkisse übrig bleiben; und wenn zu dem bereits angeführten noch mehrere Gründe nöthig wären, so kann ich anführen, daß auch H. Vauquelin, dem ich von dem analysirten Türkissen mittheilte, darin ebenfalls keine Spur von Kupfer fand *). Endlich so habe ich auch gefunden, wenn man eine Auflösung von salzsaurem Kalk und einigen Tropfen rothem salzsauren Eisenoxyd durch phosphorsaures Natron fället, man einen Niederschlag erhält, dessen Farbe grünlichblau ist. Auch durch Zersetzung des rothen salzsauren Eisenoxydes durch phosphorsaures Natron erhält man ein phosphorsaures Eisen, das nicht weiß ist, wie einige Chemiker angeben, sondern bläulich grün."

„Diese Betrachtungen sind ohne Zweifel nicht sehr wichtig; ich theile sie indessen hier mit, da sie vielleicht dazu führen können, die Farbe des Türkis nachzuahmen, und sie zu gleicher Zeit zeigen, daß das Eisen in verschiedenen Fällen eben solche Farben geben kann, wie das Kupfer."

*) Vgl. oben Braconnot's Beobachtung. G.

B.

Chemische Untersuchung des orientalischen Türkisses,

von

Dr. John.

Es giebt vielleicht keinen Körper, welcher mehr die Aufmerksamkeit der Naturforscher rege gemacht hat, als der Türkis. Selbst die ältesten Schriftsteller scheinen denselben gekannt zu haben. Plinius beschreibt ihn unter dem Namen Calais. Er sagt an der Stelle, wo er die grünen Edelsteine abhandelt *): ... Calais viride pallens. Nascitur post aversa Indiae apud incolas Caucasi montis Phicaros, ac Asdathas amplitudine conspicua, sed fistulosa ac sordium plena. Sincerior multo praestantiorque in Carmania. Utrobique autem in rupibus inviis et gelidis oculi figura extuberans leviterque adhaerens, nec ut annata petris sed ut apposita. Nachdem er die Art, wie man dieselben zu erhalten sucht, angegeben, fügt er hinzu: Optimus color Smaragdi, ut tamen apparet ex alieno est, quod placeant. Inclusae decorantur auro, aurumque nullae magis decent. An einer andern Stelle **) vergleicht er denselben mit seinem Sapphier ***), indem er sagt: Calais Sapphirum imitatur, candidior et littoroso mari similis.

Wiewohl man den Türkis lange genug gekannt hat, so sind doch seine Eigenschaften in chemischer Hinsicht nicht hinreichend bekannt. Einige Naturforscher betrachten den Türkis als einen versteinerten Knochen, einen Fischzahn; andere halten ihn für ein Mineral; noch andere, und besonders Réaumur, sehen ihn für ein Kunst-

*) Hist. nat. L. XXXVII. c. VIII.

**) Daselbst C. X.

***) Dieser ist aber nicht dasjenige Mineral, welches wir unter diesem Namen jetzt begreifen, wie schon Klaproth gezeigt hat.

produkt an. Im mineralogischen Systeme glaubt man ihn bald zu dem Jaspis, bald zu dem Opale und Chrysopras, bald zur Eisen- oder Kupferordnung zählen zu müssen. Ja mehrere glaubten sogar, ihn ganz aus der oryktognostischen Sammlung verwerfen zu dürfen.

Da ich Gelegenheit hatte, mehrere Türkisse zu sehen, von welchen ich mit Zuverlässigkeit wußte, daß sie dem Schooße der Erde entzogen waren, so überzeugte ich mich sehr bald, daß unter dem Namen von Türkis zwei ganz verschiedene Substanzen vorkämen, die, in mineralogischer Hinsicht betrachtet, weiter nichts, als die Farbe mit einander gemein hätten. Die einen haben deutlich den Habitus fossiler Knochen; sie bestehen aus länglichen, zum Theil eckigen Stücken, die durch mehrere über einander liegende Schichten gebildet werden. Hiervon hat das Moskau'sche Museum ein sehr schönes Beispiel aufzuweisen. Die andern weichen von dieser Struktur sehr ab, man findet nicht das Gewebe der Knochen.

Die Farbe derselben ist theils apfel-, theils berg-, theils seladongrün, und diese wieder bald hoch, bald licht.

Ich besitze einige Exemplare, wo sie als Adern einen bräunlichviolетten Thon durchziehen, andere, wo sie in Zeichenschiefer eingesprengt sind; größtentheils bilden sie einzelne Körner von der Größe einer Erbse bis zu der einer Haselnuß *), von unbestimmbarer, oft drusiger äußerer Gestalt.

Innen ist der Türkis (im höchsten Grade der Vollkommenheit) wenig glänzend.

Der Bruch ist dicht, die Bruchstücke sind matt oder an den Kanten durchscheinend.

Er ist hart, (er ritzt das Glas,) leicht zersprengbar, hängt ein wenig an der Zunge, fühlt sich kalt an, und

---

*) Im Museum zu Moskau findet sich im Demidoffschen Kabinette ein Türkis von der Größe eines Hühnereies.

ist nicht sonderlich schwer. Das specifische Gewicht fand ich 3,000.

Geschliffen nimmt er eine gute Politur an.

In schwache Säuren gelegt erhöht sich seine Farbe beträchtlich.

Der Fundort desselben ist Pischapur bei Chorossan.

Mit diesem Türkisse habe ich folgende chemische Versuche angestellt:

1. Im Thontiegel eine Stunde lang geglühet, erleidet er einen Gewichtsverlust von 0,18, ohne seine Farbe zu verändern. Im heftigsten Feuer vor der Esse geht diese in die braune über, ohne daß er zum Fluß kommt.

2. Vor dem Löthrohre auf der Kohle behandelt, ertheilt er der Flamme eine sehr schön grüne Farbe; er selbst verändert seine ursprüngliche Farbe in eine braun, grün und violet gestreifte, ohne jedoch im mindesten zu schmelzen.

3. Mit Boraxglas giebt er eine klare durchsichtige Perle, die, so lange sie warm ist, eine seladongrüne, beim anfangenden Erkalten smaragdgrüne und völlig abgekühlt himmelblaue Farbe hat. Im Innern der Perle findet sich ein metallisches Kupferkorn.

4. Mit mikrokosmischem Salze zeigt er dasselbe Verhalten.

5. Gepülvert wird er von der Salpeter-, Schwefel-, Salzsäure sehr leicht ohne Aufbrausen angegriffen. Nach 1 stündigem Digeriren scheint die Wirkung beendigt zu seyn; auf dem Boden des Glases bleibt ein mehr oder weniger bräunlich gefärbtes Pulver zurück.

Eisen in eine solche Auflösung gestellt überzieht sich mit einer Kupferrinde. Die vom Kupfer befreiete Auflösung durch Ammonium gefället und damit übersättigt, wird nicht blau, zum Beweise der Abwesenheit des Nickels. Kleesaures Kali bewirkte in der von dem Nieder-

schlage abfiltrirten Flüßigkeit keinen Niederschlag, wodurch sich die Abwesenheit von Kalkerde ergab.

Behandelt man eine filtrirte Auflösung des Türkisses mit kaustischem Kali im Uebermaße, so wird der entstandene Niederschlag größten Theils wieder aufgelöst; es sondert sich ein brauner Satz ab, der aus Kupfer- und Eisenoxyd besteht. Die kalische Auflösung giebt durch die bekannte Behandlung einen weißen Niederschlag, der in Schwefelsäure aufgelöst und mit etwas Kali versetzt, gänzlich zu Alaun anschießt.

Das, was bei der Auflösung des Fossiles in Säuren unaufgelöst zurückbleibt, und ungefähr 0,04 beträgt, zeigt sich bei weiterer Untersuchung durch Behandlung mit Kali u. s. w., als aus Eisenoxyd, Thonerde und noch einer Spur Kupferoxyd zusammengesetzt.

Diesen vorläufigen Versuchen zu Folge, wurde nun die vollständige Analyse unternommen, und folgendes Resultat erhalten:

Thonerde	73
Kupferoxyd	4,50
Eisenoxyd	4,
Wasser, oder Verlust durch Glühen	18
	99,50

Aus diesem Resultate sowohl, wie aus der äußern Beschreibung ergiebt sich: 1. daß der von mir analysirte orientalische Türkis kein Odontolith seyn könne; 2. daß er unter keine der oben erwähnten Gattungen gehöre, sondern, wie der Sapphir in die Thonordnung gehöre; 3. daß die grüne Farbe vom Kupfer und Eisen herrühre.

Von der zweiten Art von Türkissen habe ich noch nicht Gelegenheit gehabt, etwas zur Analyse zu erhalten; indessen läßt sich aus der äußern Verschiedenheit auch schon auf eine innere schließen.

Noch will ich in Rücksicht auf die künstliche Darstellung des Türkisses bemerken, daß, als ich einmahl ein Stück

Stück von einem fossilen Elephantenzahn vor die Flamme des Löthrohrs brachte, ich dasselbe sogleich eine rein spangrüne Farbe annehmen sah, so daß es in der That dem Türkis glich. Ich habe aber noch nicht Gelegenheit gehabt, hierüber mehrere Beobachtungen zu machen.

5.

Analyse des Strahlsteins aus dem Zillerthale, (Rayonnante Sauss., Actinote H.)

vorgelesen im Institut 1 Prair. 12.

von

A. Laugier.

Uebersetzt *) von A. F. Gehlen.

Der Strahlstein aus dem Zillerthale ist leicht zersprengbar, läßt sich aber nur schwer zu einem ganz feinen Pulver bringen, das stets eine sehr merkliche grüne Schattirung behält; seine Theilchen scheinen durch eine Art von Biegsamkeit der Wirkung des Reibers zu widerstehen. Einer lange fortgesetzten Rothglühehitze ausgesetzt verlieret der gepülverte Strahlstein 0,05 am Gewicht. Vor dem Löthrohr schmilzt er zu einem grünlich-grauen Email.

Da nach dem Verf. die grüne Farbe des Strahlsteins vermuthen lassen konnte, daß sie von phosphorsaurem Eisen herrührte, so stellte er über das Vorhandenseyn der Phosphorsäure einen vorläufigen Versuch an, und ließ 5 Grammen des fein gepülverten Fossils drei Mahl mit der dreifachen Menge verdünnter Salzsäure sieden. Es hatte dadurch nur ungefähr $\frac{1}{10}$ seines Gewichts und nur sehr wenig von seiner Farbe verloren. Die Auflö-

*) Im Auszuge: Analyse de l'actinote de Zillerthal. Annales du Muséum, T. VII. (Cah. XL. & XLI.) P. 249—259.

sungen enthielten einen Theil der erdigen Bestandtheile des Fossils, von Phosphorsäure war aber nichts darin zu finden.

Die eigentliche Analyse wurde in der Art bewirkt, daß das Fossil wiederholt (3 Mahl) mit Kali behandelt wurde, bis die nachher durch Aufweichen mit Wasser erhaltene Lauge nur noch schwach gefärbt war. Die erste und die beiden letzten Laugen wurden einzeln weiter zerlegt, der vom Kali unaufgelöst gelassene Theil in Salzsäure aufgelöst, und die Analyse dieser Auflösung auch besonders bewirkt.

Das Gemenge des Fossils mit dem Kali kam auch nach langem und anhaltendem Glühen nicht zum Fluß; die Masse war nach dem Erkalten unten braun, obenauf schön grün. Das Wasser, welches man drauf goß, nahm gleich eine schön goldgelbe Farbe an, zur Anzeige von Chrom. Bei der zweiten Behandlung mit Kali war die Masse grün; das aufgegossene Wasser, statt wie vorher gelb zu werden, wurde dunkelgrün, wie von Manganes, was durch einige Tropfen Salpetersäure in Rosenroth überging. Die dritte Lauge wurde schwächer grün.

Als die erste gelbe Lauge mit Salpetersäure versetzt und zuletzt übersättigt wurde, nahm ihre Farbe, wie dies beim Chrom gewöhnlich, immer mehr zu. Wie die Flüßigkeit aber nachher verdunstet wurde, sah der Verf., als die Verdunstung etwa zu ein Drittel gediehen war, mit Verwunderung die Farbe gänzlich verschwinden. Er meint, diese plötzliche Farbenveränderung sey, wenngleich auf den ersten Blick sonderbar, doch bei näherm Nachdenken nicht unerklärbar: man könne annehmen, daß ein Theil des durch die Hitze aus der Salpetersäure abgesonderten Salpetergas auf die Chromsäure wirke und sie zu grünem Oxyde desoxydire, denn die Erfahrung habe gezeigt, daß das chromsaure Quecksilber durch sal-

petrige Säure seine rothe Farbe verliere und grün werde *); und es sey dieser Erklärung um so mehr Glauben beizumessen, als das Salz, wie es anfing trocken zu werden, eine grünliche Schattirung annahm, die bis zur völligen Eintrocknung immer dunkler wurde. Bei der Wiederauflösung der völlig eingetrockneten Masse setzte sich eine vollkommen weiße Substanz ab, die alle Eigenschaften der Kieselerde zeigte. Aus der salzigen Lauge wurde durch viermaliges Verdunsten und Krystallisiren der Salpeter abgeschieden, der nicht sichtlich gefärbt war; die Mutterlauge war dunkelgrün, gab zur Trockne verdunstet ein grünes Salz, wovon eine kleine Menge vor dem Löthrohre Borax schön smaragdgrün färbte.

Die beiden grünen alkalischen Auflösungen hatten ihre Farbe bereits verloren, und dabei eine sehr geringe Menge einer bräunlichrothen Substanz abgesetzt, wie man dies von Manganesauflösungen gewohnt ist; die Menge des Niederschlages war so geringe, daß er nicht gesammelt werden konnte, war aber doch noch nicht bloßes Manganesoxyd, sondern enthielt noch etwas Eisen. Der Verf. bemerkt, durch Abdampfen der Flüßigkeit zur Trockne und Wiederauflösung in Wasser ebenfalls einen Antheil reine Kieselerde erhalten zu haben, wobei er wahrscheinlich vergessen, der vorherigen Sättigung mit einer Säure zu erwähnen.

*) Es ist allerdings gegründet, daß die Chromsäure und chromsaure Salze durch Salpetergas, und salpetrigsaure Salze zersetzt werden: man sieht aber in diesem Falle nicht, wodurch hier eine Desoxydation der Salpetersäure entstand, da anscheinend kein oxydabeler Stoff vorhanden war, und bei noch vorhandener Wässerigkeit auch die Hitze nicht so weit gehen konnte, um eine Zersetzung zu bewirken. Und dann hätte die Flüssigkeit doch noch grün bleiben sollen. Vgl. auch über einen farbelosen Zustand des Chroms die Beobachtung Godon's im N. allg. Journ. d. Chemie Bd. 6. S. 695. G.

Die Analyse der sauren Auflösung des Rückstandes von der Behandlung mit Kali gab dem Verf. auch noch Kieselerde, Talkerde, Kalkerde, Eisenoxyd und etwas Thonerde. Folgendes ist das Resultat:

Kieselerde	50	Bergman hatte erhalten:	
Talkerde	19	Kieselerde	64
Eisenoxyd	11	Kohlensaure Talkerde	20
Kalk	9,75	Kalkerde	9,3
Chromoxyd	3	Thonerde	2,7
Wasser	5	Eisenoxyd	4
Thonerde	0,75		100
Spur von Manganes, Verlust	1,50		
	100		

Der größte Unterschied in diesen Resultaten betrifft die Menge der Kieselerde; der Verf. hat aber durch eine drei Mahl sorgfältig wiederholte Analyse nicht mehr als 0,50 Kieselerde in dem von ihm untersuchten Strahlstein finden können. Stärker ist die Abweichung von Wiegleb's Angabe, nach welcher er in einem Strahlstein 0,24 Eisenoxyd, 0,43 Kieselerde, 0,22 Talkerde und Spuren von Flußspathsäure gefunden hat *).

Am Schlusse führt der Verf. noch eine Erscheinung an, welche die Gegenwart von etwas Kali darthut. Ein Verlust von einigen Hunderteln bei einer vorherigen Analyse hatte ihn dieselbe vermuthen lassen, und er stellte deshalb einen vergleichenden Versuch darüber an: es wurden daher 5 Grammen des Fossils mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, und die erhaltene Auflösung neben einer Auflösung einer gleichen Menge sehr reiner schwefelsaurer Thonerde hingestellt. Einige Zeit nach der Vorlesung der Abhandl. fand sich in der ersten Auflösung ein octaedrischer Alaunkrystall, der 85 Centigrammen

*) Man s. N. allg. Journ. der Chemie, Bd. 5 S. 481. Anm.

wog, und einen kleinen Kaligehalt in dem Strahlstein darthut, den der Verf. auf $\frac{1}{2}$ p. C. schätzen zu müssen glaubt.

6.

Ueber den Siderit und Lazulith;

von

C. C. Leonhard

in Hanau.

(Aus einem Schreiben an den Herausgeber.)

Trommsdorff hat nicht den Siderit, sondern den Lazulith zerlegt, und Bernhardi's Beschreibung*) paßt nicht auf ersteres, sondern durchaus auf letzteres Mineral. An einem anderen Orte **) habe ich bereits auf die Verwechselungen aufmerksam zu machen gesucht, welche man sich in Hinsicht verschiedener Salzburgischen Fossilien zu Schulden kommen läßt. Sie rühren vorzüglich von der Unbekanntschaft vieler unserer Mineralogen und Scheidekünstler, mit den seltnern Mineralproducten jenes Landes her. Der Siderit und der Lazulith sind beide das Eigenthum Salzburgs, aber nichts weniger als identisch. Der äußere Habitus, das geognostische und das geographische Vorkommen, zeigen die großen Anomalien, welche beide Fossilien trennen. Ich habe bei meinem Aufenthalte im Salzburgischen Gelegenheit gehabt, den Siderit in seinem Vorkommen zu beobachten. Den Lazulith sah ich in der instructiven Sammlung des nun verstorbnen Gegenschreibers Gracher zu Werfen in einer sehr vollständigen Suite. Vielleicht

*) Journal für die Chemie und Physik. Bd. I. S. 204 ff.

**) Systematisch-tabellarische Uebersicht und Charakteristik der Mineralkörper. S. III. 18 u. IV. 33.

hat es Interesse für Sie, wenn ich Ihnen einige Notizen über beide Fossilien mittheile. Sie können als Nachtrag zu Trommsdorff's Analyse und Bernhardi's Beschreibung dienen, vielleicht auch zur genauern Kenntniß des S. und L. mitwirken, und die fernern Verwechselungen beider Mineralien verhüten.

Siderit *).	Lazulith.
Farbe: Mittel zwischen berliner- und indigblau, nicht dunkel und stets mit etwas Grau gemischt.	Mittel zwischen Berliner- und smalteblau, häufig vollkommen in letztere Farbe übergehend.
Aeußere Gestalt: Derb.	Derb, eingesprengt und krystallisirt in etwas undeutlichen, dem Anscheine nach stark geschobenen, vierseitigen Säulen, mit vierflächiger, auf die Seitenkanten aufgesetzter, etwas flacher Zuspitzung **).
Aeußere Oberfläche:	Theils glatt, theils, zumal bei dem krystallisirten, schwach in die Länge gestreift.
Glanz: Außen zufällig, innen glänzend und wenigglänzend. Glas-	Außen glänzend. Schwacher Glasglanz. Innen wenigglänzend,

*) Ich rede hier nur vom muschligen Siderite, über die faserige Abänderung desselben s. a. a. O. S. 8.

**) Die octaedrische Form, welche H. Bernhardi für die gewöhnlichste zu halten geneigt ist, bemerkte ich am Salzburgischen Lazulithe noch nicht.

	Siderit.	Lazulith.
	glanz, hin und wieder dem Fettglanze sich nähernd.	oft nur schimmernd. Schwacher Wachsglanz.
	Bruch: Vollkommen- und klein-muschlich.	Uneben von grobem Korne, ins unvollkommen Blättrige übergehend.
	Bruchstücke: Scheibenförmig, nicht sonderlich scharfkantig.	Unbestimmteckig, ziemlich stumpfkantig.
	Absonderungen: Klein- u. eckigkörnig.	Kleinkörnig, zuweilen auch dünnschalig.
Uebrige äußere Kennzeichen:	Durchscheinend an den Kanten.	Undurchsichtig, nur an den schärfsten Kanten äußerst wenig durchscheinend.
	Hart, giebt am Stahle Funken.	Halbhart in geringem Grade.
	Spröde.	Spröde.
	Nicht sonderlich schwer zersprengbar.	Leicht zersprengbar.
	Fundort.	Fundort.
	Der Gypsberg unweit Golling im Salzburgischen.	Der Schlamminggraben unweit der Pfarre Werfen und der Rädelgraben bei Werfen.
	Man findet ihn adernweise den körnigen Gyps durchsetzend. Späthiger Gyps, Steinmark und ein, noch nicht hinreichend bekanntes, haarförmig krystallisirtes Fossil, sind die Begleiter.	An beiden Orten in den Klüften des Thonschiefers. Er wird stets von Spatheisensteinen und Quarz, seltner von Baryt begleitet.

Ich glaube diese Gegeneinanderstellung der äußern Kennzeichen des S. und L. spricht laut für die Verschiedenheit beider Mineralien. Hr. Bernhardi führt als einen Beweis der Identität derselben an, daß auch Mohs das Salzburgische Mineral dem Lazulithe beigezählt habe. Mohs hat aber nur das Fossil von Werfen für Lazulith angesprochen, denn er redet von kleinen unbestimmbaren Krystallen, von beibrechendem Quarze u. s. w.

7.

Analysen von Eisenerzen.

a. Analyse des Eisenglimmers, des rothen Eisenrahms und des Magneteisensteins;

von

C. F. Bucholz.

Nach dem Wunsch mehrerer mineralogischen Freunde unternahm ich es, die verschiedenen Eisenerze, so weit sie mir zu Gebote stehen würden, der Analyse zu unterwerfen, da die meisten, obwohl nichts weniger als selten, doch ihrer Mischung nach noch sehr wenig bekannt sind. Für jetzt sind es der Eisenglimmer, der Eisenrahm oder rothe Eisenglimmer und der Magneteisenstein, alle von Suhl, mit denen ich mich beschäftigen werde.

I.

Analyse des Eisenglimmers (ferrum mineralisatum speculare micaceum W.), von Suhl.

a. 100 Gran der gepülverten Blättchen dieses Erzes verloren durch ½stündiges lebhaftes Rothglühen weder am Gewicht, noch wurden sie sonst verändert.

b. 100 Gran wurden im Silbertiegel mit 1½ Unze Aetzlauge eingedickt und ½ Stunde geglühet. Wiederausgelaugt und geglühet wurden 104 Gr. eines graubraunrothen Eisenoxydes wiedererhalten, so daß sich also während dieses Prozesses Kali mit dem Oxyde verbunden hatte *). Die erhaltene Lauge war ungefärbt, woraus sich schon die Abwesenheit von Manganesoxyd ergab, und zeigte bei der Neutralisirung und nachherigem Zusatz von Ammonium kaum eine Spur von Trübung.

c. Die gleiche Menge wurde mit 2½ Unze Salzsäure übergossen, die es nach zwölf Stunden bis auf einen geringen Rückstand, der sich wie Quarzsand verhielt, und ausgewaschen und geglühet 1 Gr. betrug, aufgelöst hatte: Die Auflösung ließ sich ohne Trübung mit Wasser verdünnen; sie wurde durch Ammonium im Ueberschuß gefället, und der Niederschlag mit der ammonialischen Flüßigkeit einige Zeit gut durchgeschüttelt. Ausgewaschen und geglühet betrug er 98 Gr. und war braunroth. Die ammonialische Flüßigkeit blieb bei der Neutralisirung mit Salzsäure völlig klar.

d. 25 Gr. des Erzes wurden in Salzsäure aufgelöst, die Auflösung mit Ammonium neutralisirt, und dann durch bernsteinsaures Ammonium gefället. In der vom Niederschlage abfiltrirten und vorher in die Enge gebrachten Auflösung war durch kohlensaures Kali bloß noch eine Spur Eisenoxyd aufzufinden.

Man darf daher den eisenschwarzen metallisch glänzenden Eisenglimmer als reines krystallisirtes Eisenoxyd auf der höchsten Stufe der Oxydation ansehen, da anderweitige Beimischungen bei dem angeführten Verfahren nicht hätten unentdeckt bleiben können.

---

*) Vgl. Saussure in d. Journ. Bd. 2. S. 455. G.



2.

Analyse des rothen Eisenrahms (Ferrum ochraceum rubrum inquinans W.), von Suhl.

a. 480 Gran dieses Erzes wurden in rauchender Salzsäure aufgelöst, welches erst bei angewandter Siedhitze vollständig geschah, ohne daß sich eine Spur von Gas entwickelte. Es blieben dabei 2 Gr. Quarzsand zurück. Die gesättigt rothgelbe, ins Braune fallende Auflösung wurde mit 12 Unzen Wasser verdünnt, in zwei Theile getheilt, und die eine Hälfte mit Ammonium gefället. In der vom Niederschlage abfiltrirten ammoniakischen Flüssigkeit war durch Reagentien kein Gehalt von irgend einer sauren oder basischen Substanz, die in dem Erze vorhanden gewesen seyn könnte, zu entdecken. Der feuchte Niederschlag wurde wie in 1. b. mit Kalilauge erhitzt, die aber nichts daraus aufgenommen hatte.

b. Die andere Hälfte der Flüssigkeit wurde wie in 1. d. geprüft: das Resultat war dasselbe.

c. 100 Gr. des Fossils wurden ½ Stunde scharf roth geglühet. Es war um 1 Gran am Gewicht vermindert, was vielleicht von Wasser herrührt, denn die Farbe war kaum verändert, unmerklich dunkler.

Diesemnach ist also auch der rothe Eisenrahm bloß als reines rothes Oxyd anzusehen. Der Unterschied in der Farbe von dem Eisenglimmer dürfte entweder mechanischen Ursachen zuzuschreiben seyn, oder chemischen von solcher Art, daß sie sich unserer Beobachtung entziehen.

3.

Analyse des Magneteisensteins (Ferrum magnes W.), von Suhl.

a. Rauchende Salzsäure wirkte auf das gepülverte Erz schon im Kalten, lebhafter jedoch in der Siedhitze,

aber ohne alle Gasentwickelung oder Geruch nach Hydrothionsäure. Die Auflösung erfolgte bis auf einige Quarzkörner vollständig, ohne daß sich etwas Kohliges abgesondert hätte. Die Farbe der Flüßigkeit war braunroth, ins Grünliche fallend; verdünnt röthlichgelb mit derselben grünen Schattirung. Das durch Ammonium daraus gefällete Oxyd war rothbraun, ins Graugrüne fallend, und wurde an der Luft auf der Oberfläche bald braunroth. Das Oxyd ist demnach in diesem Erze nicht auf der höchsten Stufe der Oxydation befindlich.

b. 200 Gran des gepülverten Erzes wurden mit einem Gemisch von 3 Unzen Salzsäure und 1 Unze Salpetersäure übergossen, das im Kalten keine merkliche Wirkung darauf zeigte. Durch Anwendung von Hitze und nochmaliges Aufgießen von der Hälfte des gedachten Gemisches, nachdem die erste Flüßigkeit abgegossen war, wurde das Ganze bis auf einen Rückstand von 6 Gr., der in Quarzkörnern bestand, aufgelöst. Die Auflösung wurde durch Aetzlauge im Uebermaaß zerlegt, das Ganze einige Zeit digerirt, und hierauf die abfiltrirte Flüßigkeit, nachdem sie mit Salzsäure, ohne daß sich etwas dabei ausschied, neutralisirt worden, mit essigsaurem Kalk, grünem schwefelsauren Eisen und salzsaurem Baryt geprüft, die aber nicht die mindeste Veränderung bewirkten; zum Beweise, daß in dem Erze kein Schwefel oder Phosphor vorhanden gewesen.

Hiermit wird Hatchett's Theorie über den Magnetismus des Eisens (Gehlen's N. allgem. Journ. der Chem. Bd. 6. S. 320 fg.), nach welcher der Kohlenstoff, der Schwefel und Phosphor, in gewissen Verhältnissen mit dem Eisen verbunden, solchem Magnetismus mitzutheilen fähig seyn sollen, widerlegt *).

---

*) Dadurch, daß ihnen die Fähigkeit dazu beigelegt wird, ist aber noch nicht ihre Bedingtheit gesetzt, und diese hat Ha-

c. 100 Gran des gepülverten Magneteisensteins wurden mit doppelt so viel Schwefelsäure, die mit ½ Unze Wasser verdünnt worden, übergossen. Es erfolgte im Kalten keine bemerkbare Wirkung. Das Gemenge wurde nun in die Wärme gebracht und bis zur Trockne abgeraucht. Beim Aufweichen mit 2 Unzen Wasser schied sich eine beträchtliche Menge einer röthlichweißen pülverigen Substanz aus, deren weiße Farbe beim Uebergießen mit Aetzlauge gleich in die schmutzig rothbraune überging. Da diese Erscheinung mir fremd war, so wiederholte ich zu mehrerer Aufklärung den Versuch.

Die doppelte Menge Erz, wie vorhin, wurden in einer Tubulatretorte mit angefügter Vorlage mit 1½ Unze Schwefelsäure, die mit 2 Unzen Wasser verdünnt war, der Destillation unterworfen, und die übergegangene Flüßigkeit nach dem Zurückgießen nochmals abgezogen; während des ganzen Processes entwickelte sich kein Gas. Der Rückstand war eine gelblich weiße Masse, mit schwarzgrauen Körnern durchsetzt, über welcher sich sehr viel freie Säure befand, und die Wände und Wölbung der Retorte waren mit einer weißen Substanz überzogen. Dieser Rückstand wurde wiederholentlich mit 12 Unzen Wasser durchgeschüttelt. Der erste Aufguß, der die freie Säure aufgenommen hatte, war fast wasserklar, kaum ins Grünlichgelbe fallend; der zweite schwach bräunlichgelb; drei andere dunkler bräunlich gelb und ein hierauf folgender Aufguß hatte nur wenig aufgenommen. Mit den zunehmenden Aufgüssen war auch die weiße Substanz verschwunden, und die schwarzgrauen Theile nebst etwas Eisenoxyd blieben fast rein zurück.

Die letztern bräunlichgelben Aufgüsse schmeckten stark zusammenziehend eisenhaft, etwas säuerlich, rötheten

---

chett auch nicht behauptet, da er selbst von dem Magneteisenstein, worin das Eisen nur mit Sauerstoff verbunden sey, spricht. G.

Lacmuspapier stark. Ammonium fällete sie sogleich braunroth; bernsteinsaures Ammonium hellbraunroth; blausaures Kali gab gleich das schönste Berlinerblau. Jene weiße Substanz war also ein eigenes schwefelsaures Eisen-Salz, dessen Oxyd sich auf der höchsten Stufe der Oxydation befand.

Der erste Aufguß, welcher viel freie Säure enthielt, ließ beim Neutralisiren mit Ammonium ebenfalls braunrothes Eisenoxyd fallen. Mir fiel hierbei die Ungefärbtheit dieses ersten Aufgusses auf, da die andern stark bräunlich gelb waren. Den Grund in der überschüssigen Säure vermuthend, that ich etwas von dieser zu der gefärbten Flüßigkeit, und in der That verlor diese sogleich ihre Farbe und wurde weiß.

Der noch übrige Antheil der bräunlichgelben Auflösungen wurde in einer Porzellanschale bis zur Trockne verdunstet. Beim Warmwerden fing die vorher völlig klare Flüßigkeit an, sich zu trüben, und setzte nach und nach sehr viel hell rothgelben Satz ab. Beim fernern Verdunsten wurde die Auflösung dunkelgelb, beim Dickwerden grünlich, zuletzt schmutzig weiß, und es fingen saure Dämpfe zu entweichen an. Gegen das Ende des Abdunstens hatte sich der rothgelbe Satz größten Theils wieder aufgelöst. Der weiße Rückstand löste sich in Wasser, bis auf ein Geringes von dem erwähnten Satze, wieder zu einer braunröthlichgelben Flüßigkeit auf, die durch einige Tropfen Säure entfärbt wurde. Die eben bemerkten Erscheinungen beruhen ohne Zweifel auf einer Zerlegung des schwefelsauren Eisenoxydes durch das Wasser in der höhern Temperatur, wodurch schwefelsaures Eisen mit Ueberschuß von Oxyd ausgeschieden wird, und schwefelsaures Eisen mit Ueberschuß von Säure aufgelöst bleibt. Bei dem nachherigen Verdunsten wirkt nun das letztere, so wie es concentrirter wird, auf das erstere, und das vorige Verhältniß wird wieder hergestellt.

Nach diesen Erfahrungen scheinen unsere Kenntnisse von dem schwefelsauren Eisenoxyde, wie solche die chemischen Lehrbücher aufstellen, sehr unvollkommen zu seyn. Ich werde meine weitern Beobachtungen darüber in der Folge mittheilen.

Die bei dem Auflösen des Rückstandes von dem Destillationsprocesse zurückgebliebenen schwarzgrauen Theile lösten sich in Salzsäure bis auf 3 Gran Quarzkörner auf; Ammonium fällete aus der Auflösung bloß braunrothes Eisenoxyd.

d. 50 Gran des Erzes wurden mit 200 Gr. trocknem kohlensauren Natron geschmolzen. Die davon erhaltene Lauge war ungefärbt und ließ nichts aus sich darstellen.

e. 100 Gr. wurden gepülvert, ½ Stunde einer starken Rothglühhitze ausgesetzt. Das Gewicht war völlig unverändert *), die Farbe kaum etwas mehr ins Röthliche fallend, und das Pulver am Boden des Tiegels schwach zusammenhängend.

Aus den bisher mitgetheilten Versuchen scheint sich mir zu ergeben, daß der Magneteisenstein von Suhl ein Gemenge von Oxyd und Oxydul mit einigen Quarzkörnern sey. Auch kann man bei genauem Nachsehen schon durchs Auge graulichrothbraune krystallinische Körner, die ein braunrothes und schwarzgraue, die auch ein schwarzgraues Pulver geben, nebst Quarzkörnern, erkennen. Die schwarzgrauen Krystallkörner werden schnell vom Magnet gezogen, die schmutzig rothbraunen nicht.

---

*) Hält das Fossil vielleicht etwas Krystallwasser, dessen Entweichung die Bemerkung einer Gewichtszunahme hinderte, die man erwarten sollte, da das Fossil nach a das Oxyd nicht vollständig oxydirt enthält, wiewohl in b keiner Entwickelung von Salpetergas erwähnt ist? G.

b. Analyse zweier Spatheisensteine;

vom

D. M. R. Klaproth *).

I.

Spath-Eisenstein von Dankerode im Halberstädtischen.

Der Spatheisenstein von Dankerode besteht in einer größten Theils frischen Varietät desselben: ist daher isabellgelb, nur mit wenigen braunen Flocken. Er ist derb, inwendig glänzend, deutlich geradblättrig und von grobkörnig abgesonderten Stücken. Er wird von einzelnen Parthien Kupferkies begleitet, wovon die zu den folgenden Versuchen angewendete Menge zuvor sorgfältig gereinigt worden.

a. 200 Gran in gröblichen Brocken wurden in einem Decktiegel geglühet, wobei sie unter starkem Geräusch verknisterten. Beim Abheben des Deckels zeigte sich auf einen Augenblick eine den Raum des Tiegels ausfüllende lichtblaue Flamme, die wahrscheinlich von Kohlenoxydgas herrührte. Das Fossil kam dunkeleisenschwarz und glänzend aus dem Feuer zurück, wurde jetzt sehr rasch vom Magnet gezogen, und hatte 72 Gr. verloren.

b. Bei der Destillation einer eben so großen Menge in einer pneumatischen Vorrichtung wurde keine Spur von Feuchtigkeit, sondern nur 124 K. Z. kohlensaures Gas erhalten. Der schwarze anziehbare Rückstand hatte wieder 72 Gr. verloren, die demnach bloß für die Kohlensäure zu rechnen sind.

---

*) Im Auszuge aus einer im 4ten Bde. der Beiträge zur chemischen Kenntniß der Mineralkörper erscheinenden Abhandl. über den Spath-Eisenstein. Man vgl. Bd. 2. S. 462. d. J. G.

c. In ein auf der Wage ins Gleichgewicht gebrachtes geräumiges Glas mit enger Mündung, worin sich 600 Gran Salzsäure befanden, wurden 100 Gran feingeriebener Spath-Eisenstein gethan. Die Auflösung ging langsam und unter mäßigem Aufbrausen vor sich; nach 24 Stunden war alles zu einer klaren blaß grünlichgelben Flüßigkeit aufgelöst. Der Gewichtsverlust betrug 35½ Gr., also nur ½ Gr. weniger als auf trocknem Wege.

d. 200 Gran Spath-Eisenstein wurden in Salpetersäure aufgelöst und siedend mit Salpetersäure oxydirt, wobei die grünlichgelbe Farbe in Braunroth überging. Die nach dem Erkalten reichlich mit Wasser verdünnte Auflösung wurde nach und nach so lange mit kohlensaurem Natron versetzt, bis die über dem entstandenen Niederschlage sich aufhellende Flüßigkeit eben angefärbt erschien. Das gefällete Eisenoxyd wog, ausgesüßt und geglühet 123 Gr., und gab nach Behandlung mit einigen Tropfen Oel 115 Gr. schwarzes Eisenoxydul, welche, wenn man letzteres zu 0,72 metallischem Eisen annimmt, 84 Gr. davon betragen.

e. Die von dem Niederschlage in d. erhaltene Flüßigkeit, die beim Prüfen mit blausaurem Kali einen leinblütfarbenen Niederschlag gab, wurde siedend mit kohlensaurem Natron versetzt, das einen Anfangs in weißen Flocken erscheinenden, aber bald in dunkles Aschgrau übergehenden, Niederschlag gab, der geglühet graulichschwarz erschien. Er wurde in einem Porcellantiegel wiederholentlich mit Salpetersäure übergossen und diese stark abgedampft. Der schwarze Rückstand, mit salpetergesäuertem Wasser aufgeweicht und auf ein Filter gebracht, gab Manganesoxyd, das geglühet 7 Gr. wog.

f. Die davon abgelaufene Flüßigkeit gab durch Fällung mit kohlensaurem Natron 4½ Gr. kohlensauren Kalk, die 2½ Gr. reiner Kalkerde gleich sind.

100 Theile dieses Spatheisensteins gaben demnach:

Schwarzes Eisenoxydul	57,50
Manganesoxyd	3,50
Kalkerde	1,25
Kohlensäure	36,
	98,25.

2.

Spatheisenstein aus dem Baireuthischen.

Dieser Spatheisenstein von der Gabe Gottes zu Kemmlas an der Saale, bei Unter-Steben im Baireuthischen, ist dunkel röthlichbraun, zum Theil mit metallischen bunten Farben angelaufen, von einer bedeutenden Masse abgeschlagen, die aus lauter in und durch einander gewachsenen hexaedrischen Krystallen besteht. Er gehört zu derjenigen Varietät, wie die Eisenwerke sie lieber verschmelzen, weil die Atmosphärilien ihren Einfluß schon darauf geäußert haben.

a. Der Gewichtsverlust beim Glühen im Deckttiegel betrug 0,35.

b. Salzsäure wirkte im Kalten auf das gepülverte Erz nur träge; in der Wärme aber löste sie es brausend zu einer klaren braungelben Flüßigkeit ohne Rückstand auf.

c. Zweihundert Gran wurden mit Schwefelsäure, die mit 4 Mahl so viel Wasser verdünnt war, digerirt, die sie, des starken Aufbrausens ungeachtet, doch erst in längerer Zeit zu einer schwach lauchgrünen Flüßigkeit auflöste, die zur Trockne abgeraucht wurde. Die trockne Masse wurde in starkem Feuer durchgeglüht, der ziegelrothe pülverige Rückstand mit heißem Wasser ausgelaugt und das unaufgelöst gebliebene rothe Eisenoxyd geglühet, in welchem Zustande es 123 Gran wog, nach Behandlung mit ganz wenig Oel aber zu 116 Gr. schwarzem Eisenoxydul umgeändert wurde.

d. Die von der geglüheten Masse a. erhaltene farbelose Flüßigkeit wurde, nachdem sie durch einen leinblütfarbenen Niederschlag eine eisenfreie Beschaffenheit angezeigt hatte, siedend mit kohlensaurem Natron zersetzt, und der Niederschlag mit Salpetersäure, wie in 1. e), behandelt. Das geglühete Manganesoxyd betrug $8\frac{1}{2}$ Gr.

e. Die von dem Manganesoxyd erhaltene salpetersaure Auflösung wurde wiederum kochend mit kohlensaurem Natron gefällt, und der erhaltene ausgewaschene Niederschlag durch Behandlung mit Schwefelsäure u. s. w. in Talkerde und Kalkerde geschieden.

So gaben 100 Theile dieses Spatheisensteins:

Schwarzes Eisenoxydul	58
Manganesoxyd	4,25
Talkerde	0,75
Kalkerde	0,50
Kohlensäure	35,
	98.50

Aus beiden Analysen gehet nun die Bestättigung hervor, daß der Spatheisenstein aus kohlensaurem Eisen mit kohlensaurem Manganes verbunden bestehe, die beide das Metall in oxydulirtem Zustande enthalten. Was die beigemischte Kalk- und Talkerde anbelangt, so ist ihr Verhältniß gegen den metallischen Gehalt fast zu geringe, um solche als wesentliche Bestandtheile des Spatheisensteins ansehen zu können.

C.

Analyse zweier Spatheisensteine;

von

C. F. Bucholz.

Die Mischung der Spatheisensteine ist bis jetzt noch nicht so ins Licht gesetzt, daß der Mineralog sich in Stand

gesetzt sähe, solche gründlich zu ordnen; denn die Resultate der bisherigen Analysen sind so abweichend, daß entweder die Einsicht und Geschicklichkeit der Chemiker, die sich damit beschäfftigten, sehr ungleich gewesen, oder die Mischung der mit diesem Namen belegten Erze selbst sehr verschieden seyn muß. Letzteres ist wohl am wahrscheinlichsten, denn man kann nicht glauben, daß sonst der eine Manganes, der andere nicht; der eine Talkerde in bedeutender Menge, der andere gar keine; dieser viele Kalkerde, jener keine Spur davon habe finden können. Es muß daher noch jeder Beitrag zu einer genauern und umfassendern Kenntniß dieser Erzart willkommen seyn, und daher theile ich hier die Analyse zweier Varietäten derselben mit, die ich durch die Güte des Herrn Dr. Völker erhielt.

1.

Spatheisenstein von Neuendorf bei Harzgerode.

Dieser Spatheisenstein war sehr regelmäßig krystallisirt, so, daß sich einzelne rhomboidalische Bruchstücke vom Ganzen leicht trennen ließen. Aeußerlich war er bräunlichschwarz, hier und da auch graulichschwarz, metallisch glänzend; nach der Mitte der Stufe, so wie im Innern der hervorstehenden dicken Krystalle, besaß das Erz eine blaß gelblichweiße Farbe, zum Beweise, daß es durch den Einfluß der atmosphärischen Luft und Feuchtigkeit von Außen nach Innen verändert worden. Es ließ sich leicht zu Pulver bringen, das eine blaß gelblichweiße, etwas ins Röthliche schielende Farbe hatte. Zu der Analyse wurden noch unveränderte gelblichweiße Bruchstücke angewandt.

a. 100 Gran wurden gröblich zerstückt ½ Stunde im bedeckten Tiegel roth geglühet. Der Rückstand hatte noch die vorige Form, war aber leichter zerreiblich, von stahl=

grauer metallisch glänzender Farbe, wurde gänzlich vom Magnet gezogen und hatte 0,35 am Gewicht verloren.

b. 100 Gr. des gepülverten Fossils wurden mit den bekannten Maßregeln in 1 Unze Salzsäure von 1,115 spec. Gew. aufgelöst, welches zuletzt durch gelinde Erwärmung, bei der jedoch noch keine Flüßigkeit verdunsten konnte, befördert wurde. Der Verlust betrug 0,36.

Aus diesen beiden Versuchen ergiebt sich die Abwesenheit von Krystallwasser und der oxydulirte Zustand der Oxyde, so wie der Gehalt an Kohlensäure dadurch auf 0,35 bestimmt wird, welches mit Klaproth's Beobachtung übereinstimmt.

c. Ich wollte nun nach Descotils's Angabe (S. d. J. Bd. 2. S. 475.) versuchen, das Eisenoxyd von den übrigen Bestandtheilen vermittelst Salpetersäure zu scheiden, wiewohl ich wegen der leichten Zersetzbarkeit des salpetersauren Manganes kein genaues Resultat erwartete. Reine Salpetersäure von 1,265 spec. Gew., wovon 10 Drachmen auf 100 Gr. des gepülverten Erzes gegossen wurden, wirkte eben nicht lebhaft darauf; längere Zeit in mäßiger Wärme erhalten, wurde aber alles zu einer kaum blaß gelblichen Flüßigkeit aufgelöst. Beim Abdampfen der Auflösung bemerkte ich nun, daß, wenn ein Theil des salpetersauren Eisens schon völlig zersetzt war, sich an andern Stellen noch unzerlegtes befand, und als ich nun das ausgeschiedene Oxyd mit Salzsäure übergoß, zeigte die alsbald entstehende oxydirte Salzsäure vorhandenes Manganesoxyd an. Es ergiebt sich hieraus die Unsicherheit dieses Verfahrens zur genauen Scheidung des Eisen- und Manganesoxydes, da der bestimmte Punkt beim Abdampfen sich sehr selten genau treffen lassen, sondern man zum öftersten entweder darunter bleiben oder darüber kommen wird. Die Talkerde würde freilich keine Schwierigkeit machen, da sie sich, wenn sie

auch ausgeſchieden wäre, durch ein wenig zugeſetzte Salpeterſäure wieder auflöſt.

d. Ich wandte mich daher zu der ſicherern Scheidungsmethode Gehlen's mit bernſteinſauren Neutralſalzen, worüber ich früher Verſuche mitgetheilt habe (Gehlen's N. allg. Journ. d. Chemie, Bd. 5. S. 515). Zu dem Ende wurde die Auflöſung b. noch mit ½ Unze Salzſäure verſetzt, ſiedend mit Salpeterſäure oxydirt, mit Ammonium bis zur Erſcheinung eines Niederſchlages verſetzt, dann durch bernſteinſaures Ammonium gänzlich gefället, und der Niederſchlag mit kaltem Waſſer völlig ausgewaſchen.

e. Das Waſchwaſſer von d. wurde bis auf 4 Unzen verdunſtet, wobei ſich eine Spur röthlichbraunen Oxydes abſonderte, das von einer geringen Menge aufgelöſt geweſenen und durch die Hitze zerſetzten bernſteinſaurem Eiſen herrührte. Aetzendes Ammonium bewirkte in dieſer Flüßigkeit keinen Niederſchlag, ſelbſt nach 12ſtündigem Stehen an der Luft nicht. Sie wurde daher filtrirt, wobei das vollſtändig ausgeſüßte und ſcharf getrocknete Filter einen in braunrothem Eiſenoxyd beſtehenden Zuwachs von ¼ Gran erhalten hatte, und ſiedend durch kohlenſaures Natron zerlegt, bis alles Ammonium entwickelt worden. Es entſtand, ſchon im Kalten, ein reichlicher weißer Niederſchlag, der ausgewaſchen und getrocknet ein blaß röthlichweißes Pulver bildete, das nach ¾ſtündigem Glühen 11 Gran betrug, ſehr locker und dunkelbraun, ins Violette fallend, gefärbt war. Nachdem es geraume Zeit mit 8 Tropfen Schwefelſäure und ½ Unze Waſſer geſchüttelt worden, hatte es nach abermahligem Auswaſchen und Glühen noch nicht ½ Gran an Gewicht verloren, und beſaß die vorige Farbe. Die ſaure Flüßigkeit lieferte, in einem gewogenen Porcellanſchälchen verdunſtet 1¼ Gran Rückſtand, der ſich ganz als ſchwefelſaures Manganes, mit einer Spur von Eiſen,

verhielt; denn nach Zerlegung durch blausaures Kali, ließ sich aus der Auflösung durch kohlensaure Alkalien gar nichts mehr ausscheiden. Das nach der Behandlung mit Schwefelsäure übrige Manganesoxyd löste sich mit ununterbrochener Entwickelung von oxydirter Salzsäure in Salzsäure auf; die Auflösung gab mit blausaurem Kali einen weißen Niederschlag von blausaurem Manganes, nach dessen Absonderung durch Alkalien aus der Flüßigkeit nichts weiter darzustellen war.

Es war also in dem erhaltenen Niederschlage keine Spur von Talkerde oder Kalkerde vorhanden, die sich sonst bei dem erzählten Verfahren durchaus hätten zeigen müssen. Da das Manganesoxyd in dem Fossil nur im oxydulirten Zustande vorhanden ist, so sind jene 11 Gran nur zu 10⅞ Gran anzunehmen, wenn nach Bergman der Sauerstoffgehalt in dem Oxydul 0,20 und im Oxyd 0,26 beträgt.

f. Obgleich ich wußte, daß der Kalk von bernsteinsauren Salzen nicht gefällt werde, wenn eine Auflösung so verdünnt ist, daß in der Unze nur 2 — 3 Gran davon enthalten sind, so überzeugte ich mich doch noch durch einen bestimmten Versuch von der Abwesenheit desselben in dem erhaltenen bernsteinsauren Eisen, indem ich letzteres verbrannte, und den dunkelschwarzen metallisch glänzenden Rückstand, (dessen Gewicht die nach Berechnung der Kohlensäure und des Manganesoxydes fehlende Summe, wegen dabei befindlicher Kohle von der zerstörten Bernsteinsäure, noch um etwas überstieg) zerrieben mit etwas verdünnter Salpetersäure schüttelte (wobei sich gar kein Aufbrausen zeigte), die filtrirte Auflösung durch Ammonium fällete, und die davon abgesonderte Flüssigkeit mit kleesaurem Kali versetzte. Dieses bewirkte nur eine Spur von Trübung, die durch eine bräunlich gefärbte Substanz veranlaßt wurde, die auf dem Filter kaum merklich und nicht wägbar war.

g. Auch bei der Auflösung von 100 Gr. des Erzes in verdünnter Schwefelsäure zeigte sich kein Kalk. Die Auflösung geschah vollständig; aber obgleich sie krystallisationsfähig war, indem etwas von der Auflösung, das in ein kleines Schälchen gegossen war, in einigen Minuten Krystalle gegeben hatte, waren doch selbst nach 12 Stunden weder Krystalle von Gyps noch von Eisenvitriol angeschossen. Als nun die Flüssigkeit aus dem Glase, worin die Auflösung geschehen, in ein flaches Schälchen gegossen wurde, so sah ich den größten Theil derselben binnen 10 Minuten zu regelmäßigen Krystallen anschießen, wovon die ersten grünlichweiß, fast weiß, die spätern mehr grünlich, beinahe blaß meergrün waren: ein neues Beispiel der schon oft beobachteten Erscheinung, daß Salzlaugen, die doch in einem gleichsam übersättigten Zustande sich befinden, lange nicht krystallisiren, bis durch äußere noch nicht genugsam ausgemittelte Umstände die Krystallisation plötzlich eingeleitet wird. Auch jetzt hatte sich kein Gyps abgesondert.

Aus dem Bisherigen ergiebt sich: 1) daß der Spatheisenstein von Neuendorf bestehe aus:

Eisenoxydul	0,55
Braunsteinoxydul	0,10
Kohlensäure	0,35
	100.

2) Das Braunsteinoxyd kann mit Salzsäure und Ammonium eine dreifache Verbindung bilden, aus welcher mehr hinzugesetztes Ammonium keinen Niederschlag fället: ein Umstand, den man bei Analysen nicht zu übersehen hat *).

*) Vgl. Thenard und Vauquelin in diesem Journale, Bd. 2. S. 7. u. 9. G.

3.

Analyse des Spatheisensteins vom Stahlberge bei Schmalkalden.

Das zur Untersuchung angewandte Exemplar dieses Spatheisensteins besaß eine dunkelgelbbraune, hie und da ins Schwarzbraune übergehende Farbe, war stark, beinahe metallisch, glänzend, mäßig hart und gab ein fast hellkoffeebraunes Pulver. Zu der Analyse wurden ganz reine krystallinische Bruchstücke gewählt, indem das ganze Stück kalkhaltiges Eisenoxyd enthielt.

a. 100 Gran wurden im offenen hessischen Schmelztiegel ½ Stunde roth geglüht, wodurch das Erz 16 Gran an Gewicht verloren hatte, etwas dunkler an Farbe und hie und da dem Magnet folgsam geworden war. Hiebei war wohl das Eisenoxyd zum Theil desoxydirt worden; beim Manganesoxyd war es jedoch nicht der Fall, denn mit Salzsäure entstand häufige oxydirte Salzsäure.

b. Andere 100 Gran, in einer Retorte mit Vorlage 5 Minuten durch geglühet, verloren 13 Gran; im Retortenhalse und in der Vorlage hatte sich Wasser verdichtet. Das so geglühete Fossil wurde gar nicht vom Magnet gezogen, auch war seine Farbe nur wenig verändert.

c. 200 Gran wurden mit Schwefelsäure in einem Gasapparat erhitzt, dessen Leitungsröhre in Kalkwasser ging. Es erfolgte eine schnell vorübergehende Entwickelung von Kohlensäure, deren Menge nach dem gebildeten kohlensauren Kalk höchstens auf 0,02 zu schätzen war.

d. Salzsäure, auf 100 Gr. des feingepülverten Erzes gegossen, griff es nur sehr wenig an und es zeigte sich keine merkliche Gasentwickelung. Erst in der Wärme wurde die Wirkung stärker, aber auch jetzt erfolgte kein Aufbrausen, sondern es entwickelten sich nur kleine Bläschen, indem jetzt immerfort oxydirte Salzsäure entwich.

Die Farbe der erfolgten Auflösung deutete auf einen vollständig oxydirten Zustand des Eisens.

Aus diesem letztern ergiebt sich schon, daß dieses Erz nur sehr wenig Kohlensäure enthalten könne, was auch Vers. c. darthut, und daß selbst diese an eine andere Substanz, als die vollkommenen Oxyde, gebunden seyn dürfte. Der durch das leichte Glühen in b. bewirkte Verlust ist wohl bloß als Wasser anzusehen, wogegen der stärkere in a. der Kohlensäure und einem Antheile entwichenen Sauerstoffs zuzuschreiben ist.

e. Die Auflösung d. ließ beim Filtriren etwas auf dem Filter zurück, das ½ Gran betrug und sich wie eisenschüssige Kieselerde verhielt. Die durch Ammonium neutralisirte Flüssigkeit, mit bernsteinsaurem Ammonium gefället, gab 122½ Gr. ausgewaschenes und getrocknetes bernsteinsaures Eisen, das geglühet 71 Gr. metallisch glänzendes, dem Magnet folgsames Eisenoxydul zurück ließ, das aber nur zu 69 Gr. zu berechnen ist, da bei der Auflösung in Salzsäure 2 Gr. Kohliges zurück blieben.

f. Das Waschwasser von e. wurde bis zu 4 Unzen verdünstet, von einer Spur braunem Eisenoxyd abfiltrirt, mit Ammonium neutralisirt und mit kleesaurem Natron versetzt, welches einen weißen Niederschlag bewirkte, der scharf getrocknet 4 Gran und nach starkem Glühen, wobei er violettbraun wurde, noch 2 Gran betrug. Er wurde mit 4 Unzen destillirtem Wasser stark geschüttelt und auf ein Filter gebracht. Es blieb auf letzterm ½ Gr. Manganesoxyd zurück und die Flüssigkeit verhielt sich wie Kalkwasser. Da die 1½ Gr. Kalk wohl nicht anders als in Verbindung mit der wenigen Kohlensäure, die sich oben zu erkennen gab, in dem Erze vorhanden seyn werden, so enthielte letzteres, die Kohlensäure zu 0,43 angenommen, 2⅔ pr. Ct. kohlensauren Kalk.

g. Die von dem kleesauren Kalk f. abfiltrirte Flüssigkeit wurde wie in 1, e. behandelt und dadurch 10 Gran

violettbraunes Manganesoxyd erhalten. Dieses verlor durch Behandlung mit Schwefelsäure nur $\frac{1}{4}$ Gran; die Säure hatte bloß Manganesoxyd aufgenommen, denn nachdem die Auflösung durch hydrothionsaures Ammonium zerlegt worden, fällete Aetzkali nicht das Mindeste daraus. Das erhaltene übrige Manganesoxyd bewieß sich auch ganz rein.

Diesem zu Folge bestünde also dieses Erz aus:

Wasser	13,0
Kohlensaurem Kalk	2,75
Manganesoxyd	10,50
Eisenoxyd, für das Fehlende angenommen	73,75
	100.

Außerdem bieten sich noch folgende Bemerkungen dar:

1. Bei der Untersuchung von Gehlen's Scheidungsmethode des Eisens und Manganes fand ich in 100 Theilen bernsteinsaurem Eisenoxyd $38\frac{1}{2}$ bis 39 rothes Eisenoxyd. Hier gaben mir $122\frac{1}{2}$ des erstern 69 Gr. schwarzes Oxydul. Dieses trifft gänzlich mit Klaproth's Angabe überein, der einmahl von 62 Gran bernst. Eisenoxyd 35 Gr. anziehbares Oxydul erhielt. Diese Resultate weichen sehr von einander ab, wenn man auch die Verschiedenheit der Oxydation in Anschlag bringt. Auch blieb das Eisen damals nach leichtem Glühen als rothes Oxyd zurück, hier aber als dem Magnet folgsames Oxydul. Sollte die Verschiedenheit des Fällungsmittels, welches damals bernsteinsaures Natron war, so großen Einfluß haben? Das wäre zu untersuchen. Das weinsteinsaure Blei hat uns schon ein Beispiel gegeben (N. allg. Journ. d. Chem. Bd. 5. S. 263 fg.), wie die Verhältnißmengen abweichen können. Der andere Umstand möchte indessen vielleicht wohl eher von einem ungleichen Feuersgrade herrühren. Wie dem nun sey, so ergiebt sich, daß man jene früher aufgefundene Verhältnißmen-

gen nicht als fest bestimmte ansehen und als Rechnungsbasis gebrauchen könne, und daß man mit Unrecht aus jenen die Unrichtigkeit von Klaproth's Angabe gefolgert haben würde.

2. Frägt man, wie viel jene 69 Gr. Eisenoxydul (e.) an Eisenoxyd, wie es in dem Erze vorhanden ist, betragen und legt man die gewöhnlichen Angaben der Verhältnißmengen des Metalls und Sauerstoffs im Oxydul und Oxyd zum Grunde, so bekommen wir entweder einen großen Ueberschuß, oder es findet beträchtlicher Verlust an der Summe statt, die zu den übrigen gefundenen Bestandtheilen noch fehlt. Dies veranlaßte mich, das rothe Eisenoxyd so wie das schwarze Oxydul in Hinsicht auf die Mengenverhältnisse ihrer Bestandtheile zu untersuchen. Diese Versuche über den Sauerstoffgehalt der Eisenoxyde werde ich in der Folge dem Publicum mittheilen; so wie ich auch fortfahren werde, noch mehrere Arten dieser Gattung der Eisenerze zu analysiren, wenn ich solche von meinen Freunden oder andern Naturforschern mitgetheilt erhalten sollte.

8.

Ueber die Mineralien, welche eine Verbindung der Flußspathsäure mit Kieselerde und Thonerde darstellen;

vom

Prof. Bernhardi.

(Hiezu die 2te Kupfertafel.)

Die Mineralien, in welchen man die Kieselerde und Thonerde mit Flußspathsäure verbunden gefunden hat, sind zwar zum Theil längst oryktognostisch bekannt, und

auch schon vor vielen Jahren chemisch untersucht worden, allein die Entdeckung, daß sie Flußspathsäure enthalten, ist doch ziemlich neu, indem man sie vorher bloß für Verbindungen der Thonerde mit Kieselerde hielt.

Klaproth und Bucholz haben nämlich vor ungefähr drei Jahren fast gleichzeitig, jener im Topase (N. allg. Journal der Chem. B. 3. S. 583 fg.), dieser im Pycnite (Ebdsbst. Bd. 2. S. 15 fg.), die Flußspathsäure aufgefunden, und vor Kurzem haben wir noch zwei andere Mineralien kennen gelernt, die ebendieselbe Verbindung darbieten, nämlich den Pyrophysalith, welchen Hisinger und Berzelius untersucht haben*),

---

*) Afhandlingar i Fysik, Kemi och Mineralogie 1te Delen. S. 111—118. und ebdsbst Tilläggning S. 239—240. Undersökning af Pyrophysalith, et nytt Stenslag från Finbo.

„Die Farbe ist weiß, das sich bisweilen etwas ins hellgrüne zieht, hie und da mit bläulichen Flecken, die aber bloß außen sich befinden und von angeflogenem Flußspath herrühren.

Man findet ihn derb in länglichen Nieren (Kjörtlar) von mehrentheils unbestimmter Form, die bisweilen rhomboidalischen Prismen gleichen, deren Seitenwinkel sich nicht mit Genauigkeit bestimmen ließen, aber ungefähr 62 und 118 Grad betrugen.

Der Bruch ist uneben, blättrig und stark glänzend in einer einzigen Richtung, die eine Neigung von 90 bis 100 Graden gegen die Axe des Prisma macht. Außerdem findet man zwei andere weniger deutliche Durchgänge, fast parallel mit den Seitenflächen des Prisma. Der Querbruch ist wenig oder gar nicht glänzend.

Die Bruchstücke sind von unbestimmter Gestalt, scharfkantig.

Er ist durchscheinend, besonders auf den Kanten.

Mäßig hart: ritzt leicht Glas und giebt mit dem Stahl Funken, wird aber vom Quarz geritzt; schwer zu pülvern.

Spec. Gewicht 3,451.

Das Pulver, von ganz reinen von Flußspath freien Fragmenten, in einen über der Lampe erhitzten Löffel geschüttet zeigte im Dunkeln ein schwaches, grünliches phosphorisches Licht, das schnell verschwindet.

und den Wavellit, welchen Humphry Davy zu Killarney in Irland zerlegte, wiewohl schon William Gregor vor ihm eine Analyse desselben unternommen hatte.

Vor dem Löthrohr ist er für sich fast unschmelzbar, wird aber in starker Hitze weiß, matt und die Oberfläche bedeckt sich mit einer Menge klarer Gasblasen, die schnell hinter einander hervorbrechen, bei lange fortgesetzter Hitze aber, wenn die äußersten Kanten des Steins in Verglasung übergehen, verschwinden. Dieses Verhalten, das an andern Steinarten nicht bekannt ist, giebt ein auszeichnendes Kennzeichen, und veranlaßte den Namen von πυρ Feuer, und φυσαλις Blase.

Mit Boraxglas schmilzt es leicht zu einer klaren farbelosen Perle.

Von Natron wird es mit schwachem Aufbrausen angegriffen, schmilzt aber nicht zu Glas, sondern giebt eine löcherige Masse.

Im Thontiegel in kleinen Stücken ½ Stunde geglühet wird er schneeweiß, von Außen matt, mit Beibehaltung einer geringen Durchsichtigkeit und verliert dabei 0,125 an Gewicht. Durch einstündiges Glühen im Kohlentiegel wird er von Außen matt, inwendig weiß, mit einem etwas glänzenden Bruch und verliert 0,168 am Gewicht. Einer halbstündigen heftigen Schmelzhitze im Kohlentiegel ausgesetzt, wird er sowohl inwendig als auswendig weiß und matt, und man sieht äußerlich einige kleine verglasete Flecken, zum Zeichen angefangener Schmelzung; der Gewichtsverlust ist dabei 0,25.

Er wurde bei Finbo, ½ Meilen östlich von Fahlun, auf dem Wege von Sandborn von Herrn Ass. Gahn gefunden. Er kommt in der oben angezeigten Form in einem grobkörnigen Granit vor, der aus weißem Quarz, blaßrothem Feldspath und silberweißem Glimmer, den man sowohl in Rhomben als in sechsseitigen Prismen krystallisirt findet, zusammengesetzt ist, nebst einer andern Steinart, die aus krummen und strahligen Blättern besteht und noch nicht untersucht worden. Er ist von dem Muttergestein durch eine Umhüllung von Glimmer und einem gelbgrünlichen talkartigen Stoff abgesondert.

Aus der darin aufgefundenen Flußspathsäure ließen sich nun die vor dem Löthrohr entstehenden Gasblasen erklären, indem dieselbe, während ein Theil des Fossils zum Fluß kommt, in Gas-

Zur Vergleichung setze ich die Analysen dieser vier Substanzen her:

	Klaproth im Schneckensteiner Topase	Klaproth im brasilianischen Topase	Vauquelin im sächsischen Topase	Vauquelin im sibirisch. Topase	Vauquelin im brasilian. Topase	Vauquelin im brasil. weißen Topase	Bucholz im Pycnite	Hisinger u. Berzelius im Pyrophysalithe	Will. Gregor im Wavellite.
Thonerde	59	47,5	49	48	47	50	48	53,25	58,75
Kieselerde	35	44,5	29	30	28	29	34	32,88	6,125
Flußspathsäure	5	7	20	18	17	19	17	unbestimmt	30,75 *)
Kalk	0	0	0	0	0	0	0	0,88	0,375
Eisen	Spur	0,5	0	2	4	0	1	0,88	0,20
Verlust	1	0,5	2	2	4	2	0	12,11	3,80

Bei der Aehnlichkeit dieser Mineralien in Hinsicht ihrer chemischen Bestandtheile ist nichts natürlicher, als die Frage, ob sie in Hinsicht ihrer äußern Kennzeichen, und vor allem in Hinsicht ihrer Structur und Textur, so wesentlich verschieden sind, daß sie als vier eigene Arten aufgestellt werden können, und diese wollen wir hier zu beantworten suchen.

Was erstlich den Pyrophysalith betrifft, so hat ihn Hauy bereits für eine Abänderung des Topas erkannt **).

---

form versetzt wird. Diese Vermuthung wird um so wahrscheinlicher dadurch, daß, nach Gahn's Beobachtung, der Topas (besonders der brasilianische) in sehr heftiger Hitze vor dem Löthrohr ähnliche Blasen giebt.

Vergleicht man das oben erwähnte Verhalten des Pyrophysaliths im Feuer mit dem des Topases und Pycnits unter ähnlichen Umständen; ferner daß sowohl der Topas, als der Pycnit und Pyrophysalith allein in Prismen vorkommen, deren Hauptdurchgang der Blätter bei allen in derselben Richtung geht, und daß das Muttergestein sowohl beim Pyrophysalith als dem Pycnit von Altenberg Granit ist, so hat man sehr starke Gründe, alle drei Steine für Arten derselben Gattung zu halten." G.

*) Gregor führt nur so viel als flüchtige Theile auf. B.

**) Nach einer beiläufigen Erwähnung im Journ. des Mines Vol. XX. (Juillet 1806. N. 115.) p. 74.

Es bleibt uns daher nur zu untersuchen übrig, ob der Wavellit und Pycnit auch dahin gehören.

Der Wavellit ist schon längst unter dem Namen Säulenzeolith den Mineralogen besonders durch Mineralienhändler bekannt geworden. Hr. Mohs hat ihn auch in der Beschreibung des Van der Null'schen Mineralienkabinets, Th. 1. S. 379 als Blätterzeolith aufgeführt. Er kommt in fast farbelosen kleinen und ganz kleinen sechsseitigen Prismen vor, die gewöhnlich in zahlreicher Menge auf einer Quarzmasse mit dem einen Ende aufsitzen. An meinem Exemplare macht die Hauptmasse Kalkspath aus, in welchen Bleiglanz und Kupferkies eingesprengt sind. Er ist zu Barnstaple und Bornwell in Cornwall gefunden worden. Das Stück, welches Hr. Mohs beschreibt, soll aus Schottland stammen, indessen beruht dieser Fundort wahrscheinlich nur auf der Angabe eines Mineralienhändlers, und bleibt daher zweifelhaft.

Fig. 2. stellt einen einzelnen Krystall dieses Minerals vor. Die Flächen MM sind gewöhnlich stark in die Länge gestreift, und so auch die Flächen P, deren Streifen mit der Fläche z parallel laufen. Die Fläche z selbst ist glatt. Die Entfernung von z nach der entgegengesetzten Seite ist immer beträchtlicher, als die von MM nach den gegenüberstehenden Flächen, so daß die Krystalle ein zusammengedrücktes Ansehen bekommen. Die Kante zwischen den Flächen M und M ist überdies bei vielen Krystallen nicht deutlich, so daß dann statt dieser zwei Flächen eine Convexität bemerkt wird; bei manchen ist sie aber sichtbar genug, und dann beträgt der Winkel, unter welchem sie zusammenstoßen, ungefähr 124°.

Was die Textur anlangt, so ist sie, so viel die Kleinheit der Krystalle zu bestimmen erlaubt, so wie bei dem Topase beschaffen. Der deutlichste Durchgang der Blätter läuft mit der Fläche P parallel; weit unvollkommnere finden nicht nur in der Richtung von MM nach den gegen-

überstehenden Seiten, sondern auch in der von z Statt, wiewohl letztere noch weniger bemerkbar sind.

In den intensiven Kennzeichen, vor allem in der Härte, stimmt das Mineral vollkommen mit Topase überein, denn es ritzt den Bergkrystall so gut, wie dieser, beträchtlich.

Noch ehe ich die chemische Analyse von Davy las, wurde ich schon durch die angegebenen Kennzeichen bewogen, dies Mineral für weiter nichts als eine noch unbeschriebene Abänderung von Krystallisation des Topases zu halten. Ich glaube sie

prismatischen Topas (T. prismé)

nennen zu können. Ihr Zeichen ist M ^{z}G^{z} P. Es ist ein
M z P

unregelmäßiges sechsseitiges Prisma, und daher die einfachste Krystallisation des Topases, die wir kennen. Die Flächen Z, die aus dem Gesetz ^{z}G^{z} entspringen, sind bis jetzt noch nicht bemerkt worden. Vorzüglichste Einfallswinkel: von M auf M: 124° 22′; von M auf z: 117° 49′ von M und z auf P: 90°.

Ich komme nun zum Pycnite, mit welchem Namen Hauy ein Mineral belegt, das Karsten Stangenstein und Werner schörlartigen Beryll nennt. Ich spreche hier aber bloß von demjenigen Minerale, das zu Altenberg im sächsischen Erzgebirge mit Quarz und Glimmer bricht; denn der sogenannte schörlartige Beryll, der zu Rozena in Mähren und in Sibirien vorkömmt, ist nichts anders als Schörl, und derjenige, den man in Baiern bemerkt hat, ein wahrer Beryll*), den man also noch am füglichsten, so wie den französischen, schörlartigen Beryll, oder besser schörlartigen Smaragd nennen könnte. Wodurch sich diese Mineralien leicht von dem zu Altenberg vorkommenden auch ohne chemische Untersuchung unterscheiden lassen, wird sogleich erhellen.

Sowohl

*) Nach Bucholz's Analyse, der darin 0,11 Beryllerde fand. B.

Sowohl Reuß und Emmerling, als Haüy und Haberle (N. allgem. Journal der Chemie, Bd 2. S. 17 fg.), führen als Krystallisation des Pycnits das sechsseitige Prisma an, und ich kann diese Beobachtung bestätigen. An dem eigentlichen Pycnite von Altenberg bemerkt man, wie sich mein scharfsinniger Freund, Herr Haberle äußert, keine deutlichen Endflächen. Auch ich habe dergleichen nicht gesehen, doch scheinen sich manche Prismen mit einer unter einem rechten Winkel aufgesetzten Fläche zu endigen. Wenn daher Reuß und Emmerling in ihren Lehrbüchern der Mineralogie sagen, daß das Prisma an den Endkanten abgestumpft, oder mit sechs Flächen an beiden Enden zugespitzt sey, so kann wenigstens letzteres nur auf den uneigentlich sogenannten Pycnit bezogen werden. Haüy führt zwar auch die Abstumpfung der Kanten des Prisma an, allein nicht aus eigner Beobachtung, sondern bloß auf Emmerling's Autorität.

Der erste Punkt, welchen wir an diesen sechsseitigen Prismen auszumitteln haben, ist wohl der, ob sie regelmäßig sind oder nicht. Sowohl Haüy als Haberle vermuthen das erstere. Ich muß hierin widersprechen. Die sechsseitigen Prismen sind nicht völlig regelmäßig, d. h. ihre Seitenflächen stoßen nicht sämmtlich unter 120° an einander, sondern sie nähern sich dieser Regelmäßigkeit bloß, indem zwei gegenüberstehende Winkel ungefähr 124°, die übrigen vier 118° betragen. Es finden hier also dieselben Winkel Statt, als im Wavellit. Genau genommen betragen nämlich erstere zwei 124° 22', und letztere vier 117° 49'.

Parallel mit diesen Flächen, besonders denjenigen, die unter 124° zusammenstoßen, bemerkt man unvollkommene Durchgänge der Blätter; ein ziemlich vollkommner findet nach der Richtung Statt, die die Seitenflächen des Prisma unter einem rechten Winkel durchschneidet.

Aus diesen Beobachtungen, verbunden mit den Resultaten der chemischen Analyse, ergiebt sich also vollkommen, daß der Pycnit nichts anders als eine unvollkommene Krystallisation des Topases sey, die mit der des Wavellits übereinstimmt. Man könnte zwar dagegen einwenden, daß er in mehrern Kennzeichen, und besonders in der Härte, sich vom Topase beträchtlich unterscheide, allein es ist ja bekannt, daß viele Mineralien von weit verschiedenerm Grade der Härte vorkommen; ich will hier nur den Feldspath und Spinell nennen. Gewiß verdient daher der Pycnit nur als eine Abart des Topases, die man schörlartigen nennen könnte, aufgeführt zu werden. Vom Schörl und Smaragd (Beryll) ist dieser schörlartige Topas sogleich dadurch zu unterscheiden, daß die sechsseitigen Prismen desselben nicht völlig regelmäßig, so wie bei jenen, sind.

Nach dieser Untersuchung bleibt wohl kein Zweifel übrig, daß alle Mineralien, die Thonerde und Kieselerde mit Flußspathsäure verbunden zu wesentlichen Bestandtheilen haben, nur eine Art ausmachen, und daß Topas, Pycnit, Wavellit und Pyrophysalith nur Abarten und Abänderungen derselben sind.

Zum Beschlusse füge ich noch die Beschreibung zweier bisher unbekannten Krystallisationen des Topases bei, um so mehr, da sie sehr ausgezeichnet sind, und einen ungeübten Mineralogen verführen könnten, aus ihnen noch eine fünfte Art zu schaffen. Ich nenne die eine peripyramidalischen, die andere trioctaëdrischen.

1. Peripyramidalischer (T. péripyramidé), Fig. 3. $\underset{M}{M}\,{}^{3}\underset{l}{G}{}^{3}\,\underset{o}{\overset{2}{B}}\underset{c}{\overset{3}{E}}$. Einfallswinkel von M auf M: 124° 22′; von M auf l: 161° 16′; von o auf o: 140° 46′; von o auf M: 135° 59′; von l auf l: 86° 54′; von c auf c: 125° 18′.

2. Trioctaëdrischer (T. trioctaèdre), Fig. 4.
$M\ {}^3G^3\ \overset{2}{\hat{B}}\overset{4}{\hat{A}}\overset{1}{\hat{E}}$. Einfallswinkel von v auf die Kante y: 132°
m l o v c
32; von v auf o: 160° 23′. Diese Varietät ist deswegen merkwürdig, weil das Gesetz $\overset{4}{\hat{A}}$ noch nicht am Topase bemerkt worden ist.

Beide Varietäten habe ich aus dem sächsischen Erzgebirge erhalten. Ein bestimmterer Fundort ist mir nicht bekannt. Sie kommen in einem Gemenge von Quarzkrystallen und einzelnen violblauen Flußspathkrystallen in ziemlicher Anzahl vor. Sie sind sehr klein, halbdurchsichtig und von graulichweißer Farbe; die Flächen l mehrentheils zart gestreift.

Die Anzahl aller bekannten Krystallformen des Topases steigt durch die angeführten auf 11.

Auf der 2ten Kupfertafel stellt Fig. 1. die Grundform des Topases, Fig. 2. 3. 4. die beschriebenen Krystallisationen vor. Von beiden letztern sind die Spitzenflächen des Prisma noch besonders unter jede Figur gezeichnet, so wie man sie wahrnimmt, wenn das Auge in senkrechter Richtung auf die Endfläche sieht. In Fig. 5. stellt aea′e die Basis der Grundform besonders vor. Die Winkel eae, ea′e betragen nicht 120°, sondern 124° 22′, daher sind auch die beiden Dreiecke aea′ nicht gleichseitig, sondern nur gleichschenklig. Die Linien im bezeichnen das Gesetz der Decrescenz, aus welchem die Flächen ll hervorgehen, so wie die Linien mm dasjenige, woraus die Flächen z entspringen.

Zusatz.

Erst nach Beendigung dieses Aufsatzes erhielt ich durch Gefälligkeit des Hrn. Dr. Gehlen einen Auszug aus Davy's Abhandlung über den Wavellit, die mir vorher bloß durch die kurze Nachricht in Gilberts Annalen der Physik, Jahrgang 1806, St. 9. S. 119. und

eine schriftliche Notiz bekannt war. Aus demselben ersehe ich, daß Davy selbst keine Kieselerde, sondern 70 p. C. Thonerde, 1,4 Kalkerde und 26,2 Wasser mit etwas Flußspathsäure verbunden darinne gefunden habe, daß er die Kalkerde und den kleinen Antheil Flußspathsäure für zufällig hält, und die Substanz als eine Verbindung der Thonerde mit Wasser betrachtet. Er schlägt deshalb vor, den Namen Wavellit, welcher dem Minerale von Babington zum Andenken an seinen Entdecker, den Dr. Wavel, gegeben wurde, in Hydrargillit umzuändern.

Der genaue Fundort des Minerals, das ich für Wavellit besitze, ist mir nicht bekannt. Nach der kurzen unvollständigen Beschreibung, die Davy von dem zu Barnstaple vorkommenden giebt, scheint es kaum daher zu seyn. Indessen ist es höchst wahrscheinlich, daß das zu Barnstaple gefundene ebenfalls zum Topase gehöre *).

---

*) Ich theile hier das Wesentliche aus Davy's Abhandl. (Nicholson's Journal, Vol. XI. p. 153. Jul. 1805. No. 43.) zur Vergleichung mit. Man hielt das Fossil Anfangs für Zeolith; Hatchett indessen, der 1796. den Fundort (ein Steinbruch bei Barnstaple, wo es nach ihm Höhlungen und Spalten in einem Thonschiefer ausfüllt,) besuchte, urtheilte nach dem geognostischen Vorkommen, daß es nicht dazu gehören könne.

Physische Kennzeichen.

„Am gewöhnlichsten kommt es in kleinen halbkugligen Krystallgruppen vor, die aus einer Menge kleiner, von einem Mittelpunkt ausgehender Fasern gebildet, und in die Oberfläche des Schiefers eingepflanzt sind; in einigen Exemplaren zeigt es sich als eine Anhäufung unregelmäßig gestellter Prismen, die kleine Adern in dem Steine bilden. Man hat bis jetzt, so viel ich weiß, noch keinen isolirten oder recht deutlichen Krystall gefunden. Die Farbe ist weiß, das sich in seltnen Fällen ins Graue oder Grüne zieht, und noch seltner (als Folge beginnender Zersetzung) ins Gelbe. Es hat Seidenglanz. Einige Stücke waren halbdurchsichtig; in der Regel ist es fast undurchsichtig. Das Gefüge ist lose; kleine Fragmente besitzen jedoch eine solche Härte, um Agat zu ritzen.

Sollte sich Davy's Analyse bestätigen, so würde daraus folgen, daß die Kieselerde nur ein zufälliger Bestandtheil des Topases sey.

Es zeigt beim Anhauchen keinen Geruch, ist auch geschmacklos. Durch Reiben oder Erwärmen wird es weder electrisch, noch phosphorescirend. Es hängt nicht an der Zunge, ausgenommen nach dem Glühen. Vor dem Löthrohre verknistert es nicht, verliert aber seine Härte und wird undurchsichtig.

Da es nur in so kleinen, höchstens erbsengroßen, Stücken vorkommt, so war sein spec. Gew. schwer zu bestimmen; mehreren Versuchen nach glaube ich es nicht über 2,70 setzen zu dürfen.

Chemische Kennzeichen.

Die weißen halbdurchsichtigen Stücke des Fossils sind in der Wärme sowohl in den mineralischen Säuren als in kaustischer Lauge ohne merkliches Aufbrausen oder Rückstand auflöslich. Die undurchsichtigen und gefärbten Stücke lassen bei Anwendung der Kalilauge einen Rückstand, der höchstens $\frac{1}{25}$ beträgt, und aus Kalk mit ein wenig Eisen besteht. Die Auflösung in Schwefelsäure giebt beim Verdunsten dünne blättrige Krystalle von schwefelsaurer Thonerde, die nach Wiederauflösung und Versetzung mit Kali langsam Alaunkrystalle geben.

Einer starken Hitze vor dem Gebläse ausgesetzt, verlor es sein krystallinisches Gefüge, wurde undurchsichtig, und verlor an Gewicht (0,30 beim Weißglühen, 0,26 bei 13 Minuten langem Rothglühen), zeigte aber keine Schmelzung.

Resultate der Analyse.

84 Theile der reinsten und durchsichtigsten Stücke des Fossils wurden in einem pneumatischen Apparat der Destillation durch Glühhitze ausgesetzt. Es wurde kein Gas, als die Luft der Gefäße, erhalten. In den Ballon war eine Flüßigkeit destillirt, die sein Gewicht um 21 Gr. vermehrt hatte, durchsichtig war, einen schwachen, brennendem Torf ähnlichen, Geruch und bloß den Geschmack von destillirtem Wasser hatte. Sie röthete indessen schwach das Laccmuspapier, wurde aber weder von salzsaurem Baryt, noch essigsaurem Blei, salpetersaurem Silber oder schwefelsaurem Eisen gefället.

Die 59 Gr. Rückstand wurden in Schwefelsäure aufgelöst, durch Kali gefällt, und durch einen Ueberschuß davon, der Nieder-

schlag wieder aufgelöst. Was unaufgelöst blieb, wurde abgesondert und war Kalk. Die kalische Auflösung wurde durch Salpetersäure bis zur Wiederauflösung des Niederschlags versetzt, und die Thonerde hierauf durch kohlensaures Ammonium gefället und geglühet. So wurde das oben angegebene Resultat erhalten.

Die Natur der kleinen Menge Säure konnte Davy damahls nicht ausmitteln. Später (Nicholson's Journal, Vol. XIV. [No. 57. Jul. 1806.] p. 267.) bemerkt er, daß dieselbe Flußspathsäure sey, in einem solchen eigenthümlichen Zustande von Verbindung, daß sie von Schwefelsäure nicht angezeigt werde.

Das Fossil wurde noch besonders auf Alkali geprüft, aber keins gefunden.

Das Fossil, welches W. Gregor analysirt hat, ist zu St. Austle in Cornwallis gefunden. In den äußern Kennzeichen ist es dem von Barnstaple sehr ähnlich. Sein spec. Gewicht betrug in einer Varietät 2,22; in einer andern 2,253. Vor dem Löthrohr verknistert es und wird undurchsichtig, giebt aber kein Zeichen von Schmelzung. Der Destillation ausgesetzt, giebt es ein schwachsaures Wasser von brenzlichem Geruch; die Säure konnte G. nicht ausmitteln; der Gewichtsverlust durch Glühen beträgt 30½ auf 100. Es soll in 50 Theilen zusammengesetzt seyn aus

$29\frac{3}{4}$ Thonerde,
$5\frac{4}{16}$ Kieselerde,
$0\frac{1}{2}$ Eisenoxyd,
$0\frac{3}{16}$ Kalk,
$15\frac{1}{4}$ flüchtige Theile,
$2\frac{1}{16}$ Verlust.

G.

5.

Neuere Versuche, Andronie darzustellen;

von

J. J. Winterl.

§. 1. Seit dem gleichen letzten Versuche (N. allg. J. d. Chemie, IV. S. 583.) hab' ich aufgehört, mich mit diesem Gegenstande zu beschäftigen, als es mir die Preisaufgabe der K. Dänischen Gesellschaft der Wissenschaften (a. a. O. VI. 503.) neuerdings zur Pflicht machte, diejenigen zu unterstützen, welche sich der Darstellung der Andronie annehmen wollten. Wäre es aber auch, daß sich Niemand dessen annehmen wollte, so würde ich mich durch ein unthätiges Benehmen einer Undankbarkeit gegen die Löbl. Gesellschaft schuldig machen, welche bisher die einzige ist, die eine Prüfung meiner aufgestellten Ansichten durch das wirksamste Mittel einzuleiten sich entschloß, und vielleicht nicht bei der Andronie allein stehen bleiben wird.

§. 2. Ist die Andronie der Hauptbestandtheil organischer Körper, und jeder Kohle und des uns häufig umgebenden Stickstoffes, so entsteht wohl am ersten die Frage: warum soll sie nicht, wie jeder andere Mischungstheil eines gegebenen Körpers abscheidbar seyn? Dieser Frage könnte man anstatt der Antwort andere Fragen entgegensetzen: besteht das organische Substrat aus Andronie und einer Substanz, die Priestley (in s. Ver-

suchen über die Luftgattungen I. S. 136.) ein Etwas, das in entzündbare Luft verwandelt werden kann, ich aber (im N. allg. J. d. Chem. IV. S. 587.) einstweilen x nannte, und die an sich nichts weiter als Wasser ist, welches die Anlage hat, in Wassersäure und Wasserbase umgewandelt zu werden; besteht die Kohle aus Andronie und Wasserbase; besteht endlich der Stickstoff (nach meinen Accesß. S. 413) aus Andronie und sehr entsäuerter Wassersäure, die gar nicht reagirt: durch welches jener Mittel, die uns zu Gebote stehen, können wir der Andronie dieses Heterogen entziehen, um sie rein darzustellen? Diese Frage könnte man noch durch alle ein und dreißig Andronieverbindungen, welche ich in meinen Prolusionen von S. 172 bis S. 184 zusammengestellet habe, durchführen, aber für eine ganz reine und zu Versuchen ergiebige Androniedarstellung mit noch minderer Erwartung.

§. 3. Das Heterogen, welches im organischen Substrate die Andronie verlarvt, ist ohne Begeistung, und folglich ohne Reaction gegen die Auflösungsmittel; durch hohe Temperatur kann es nur begeistet werden: dabei aber ist nicht mehr zu gewinnen, als die Umwandlung des organischen Substrats in Mephitsäure (so will ich künftig mit Macquer und Bewley die Kohlensäure nennen, die, weil sie keine Kohle enthält, diesen Namen nicht ferner tragen kann), Wasserbase und Kohle, die statt der Zersetzungen nur neue Verbindungen sind; im Stickstoffe reagirt die entsäuerte Wassersäure zu wenig, um durch ein wirksames Mittel der Andronie entzogen zu werden; in der Kohle reagirt zwar die Wasserbase gegen die Wassersäure, allein vollends gesäuerte Wassersäure verbindet sich gleichzeitig mit den beiden Bestandtheilen der Kohle; halbentsäuerte zwar nur mit der Wasserbase allein, aber sie vermindert dieselbe nur an der Andronie, und der Ueberrest macht mit der letzteren ein

neues Produkt, das irrig Kohlenoxyd genannt wurde, und von jener halbentsäuerten nicht ferner zersetzbar ist, mit vollends gesäuerter aber in die Mephitsäure umgewandelt wird.

§. 4. Indessen bleiben doch einige Aussichten für die Entblößung der Andronie übrig: die von mir in einer von halbwilden Waldbewohnern erzeugten Potasche angetroffene leicht abscheidbare Andronie läßt erwarten, daß es auf einen ganz leichten Handgriff, oder anderes leichtes Mittel, ankomme. Der Fundort (die Potasche) giebt zur Vermuthung Anlaß, daß sie aus einer Säure durch Uebersetzung mit der Base geschieden sey, welche schon Wenzel als ein vorzügliches Mittel zur Scheidung schwer trennbarer Mischungen anpries. Ich zeigte hierüber in meinen Prolusionen ferner, daß Säuren durch Uebersetzung mit häufiger Base beinah in ihr Substrat zurückgesetzt werden, und dieses, wenn es zusammengesetzt ist, zerfallen müsse; hätte man also eine Pflanzensäure, in welcher das Verhältniß des x zur Andronie sehr klein wäre, so scheint in der vielen Potasche nur ein kleiner Theil sich als Kohle abscheiden, der übrige aber durch Abstumpfung als Andronie aufgelöst bleiben zu müssen. Eine solche Säure haben wir wirklich an der Kleesäure: ich nahm daher ein halbes Pfund Kleesalz, löste es mit 2 Pfunden Potasche im Wasser auf, kochte die Auflösung bis zur Trockne und glühte sie in einem eisernen Topfe, unter beständigem Umwenden, (um den Fluß zu verhindern, welcher die Vitriolsäure der Potasche durch das Eisen zersetzt haben würde); aus der Auflösung schied das Filtrum sehr wenige Kohle, und Abkühlung fast alles Salz *), jedoch in dem abgestumpften Zustan-

*) Ob nun gleich der Versuch mißlang, so lehrte er doch, daß das x für die Kleesäure gar kein Mischungstheil sey, daß die Kleesäure mit der Salzsäure völlig einerlei Substrat, d. i. nur Andro-

de, den ich wünschte. Es wurde nun in Wasser aufgelöst und so behutsam mit Essig vermischt, daß kein Brausen erfolgte, es schied sich keine Andronie; aber als, um die essigsaure Potasche aufzulösen, Alkohol zugesetzt wurde, schied sich anfangs eine weiße opake Substanz, fernerhin eine mehr durchscheinende, und auf die vierte Portion des Alkohols etwas mehr der Andronie ähnelndes; nach meiner Anmerkung (in den Prolusionen §. 92.), daß Essig und Alkohol die Andronie sehr verändern, war nicht mehreres zu erwarten. Ich schlug also die vermeinte Andronie mit säuerlichem Bleiessig nieder, in der Erwartung, Baryt zu erhalten, allein der Niederschlag zersetzte die vitriolsaure Potasche nicht im geringsten; vielmehr kehrte aus ihm die vermeinte Andronie auf Zusetzung von Vitriolsäure als vollendete Kleesäure wieder zurück, was ich aus meinen Grundsätzen hätte vorhersehen können: denn die stärkste Uibersetzung hebt beinah alle Begeistung auf, läßt aber das Band unverrückt, und aus diesem Zustande die Wiederherstellung in den vorigen Zustand leicht zu.

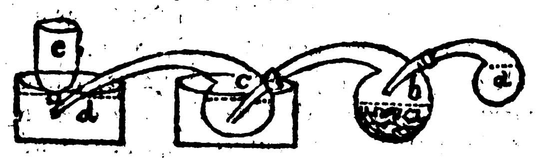
§ 5. Um die Kohle ihrer Wasserbase zu berauben, bleibt noch die Aussicht übrig, die Andronie mit Potasche zurückzuhalten, während man die Wasserbase durch Wassersäure zersetzt. Dieser Aussicht scheint der Salpeter zu entsprechen, denn einerseits besteht er aus Potasche und andererseits aus Wassersäure (der Stickstoff entgeht in der Verpuffung als Luft, und ist daher für diese Absicht als Null anzusehen). Ich verfiel daher schon in den Accessionen S. 422. darauf, die Andronie aus dem Nitrum fixum darzustellen: ich ließ 1 Theil Holzkohle, und 1 bis 4 Theile reinen Salpeter fein pülvern und vermischen,

---

nie enthalte, und daß zwischen diesen beiden Säuren das Band den einzigen Unterschied mache, folglich sich hierin auf das offenbarste beweise.

trug die Mischung in kleinen Antheilen in einen glühenden Tiegel, löste den Rückstand in sechsfacher Menge Wasser auf, und setzte die Auflösung in einem, nur mit einem Flore bedeckten, Glase in den Keller: war aus dem Tiegel einige Kieselerde aufgelöst, so setzte sich diese meist krystallisirt vollständig an die Wände des Gefäßes ab; nach acht bis zehn Monaten war die Auflösung vollständig mephitirt und ließ sich durch Frieren (vermittelst einer herumgelegten beträchtlichen Masse aus drei Theilen Schnee und einem Theile Salz) die Andronie entgehen; der gefrorene Theil ist meist Wasser, das seine Mephite dem ungefrorenen Theile überließ, welche, da die Andronie darin unauflöslich ist, sie aus der Potasche verdrängt.

§. 6. Wollte ich den Versuch beschleunigen, so wählte ich anstatt der langen Aussetzung in den Keller folgende Weise die Lauge zu mephitiren:



Von zwei tubulirten Retorten b c, von deren einer die Röhre in den Tubulus von c paßt, und fast bis an den Grund reicht, wird in die erstere b in Stücke zerschlagener Kalkstein gelegt, in c aber, welche auf einem Strohkranze in einem offenen Gefäße ruht, um darinne mit Eise abgekühlt zu werden, wird die Lauge gegossen; die Röhre von c geht in eine kleine Wanne d, so, daß gerade über die Oeffnung derselben eine umgekehrte gläserne Flasche e hängt; beide werden mit destillirtem Wasser gefüllt. An den Tubulus von b paßt die Röhre einer kleinen Retorte a, die mit Salzsäure gefüllt und so befestiget ist, daß sie eine Drehung im halben Zirkel zuläßt: um das Sperren oder Stemmen, was gläsernen Gefäßen gefährlich wäre, zu verhüten, werden in die Fugen Corkcylinder, die auf

der Drehbank nach dem Bedürfnisse der durchzusteckenden Röhren durchbohrt sind, eingeschoben, und durch sie die Röhren selbst; ferner werden diese Fugen mit schlaffen Blasenstreifen umgeben und mit Bindfaden luftdicht festgebunden; aber die Fuge zwischen a und b mit einer ganzen nur an beiden Enden durchgeschnittenen Blase, die zur Verdopplung über sich selbst zurückgeschlagen und nur an beiden Enden festgebunden wird, umgeben, um jene Bewegung zuzulassen. Dreht man nun die kleine Retorte sehr langsam um ihre Axe, so wird die Salzsäure tropfenweise auf den Kalkstein fallen und Mephitsäure entwickeln: diese muß die Lauge in c aus der Röhre drücken, wodurch, nebst der Kühlung, die Verbindung mit der Lauge sehr befördert wird; nichts desto weniger würde doch bald alle Lufteinschluckung aufhören, wenn man nicht das Eintröpfeln der Säure so fortsetzte, daß alle zwei Minuten eine Blase in der Lauge aufstiege. Die Luft wird dadurch in c angehäuft, drückt das Wasser aus der Röhre, welche in die Wanne geht, und alle drei Minuten wird bei so behutsam gemäßigtem Eintröpfeln eine Blase in die Flasche e aufsteigen, wodurch sie in eilf bis zwölf Stunden mit Luft gefüllt seyn wird.

§. 7. Ueber das beste Verhältniß des Salpeters zur Kohle hab' ich schon in den Accessionen S. 422. Versuche gemacht; ich glaubte damahls, das entsprechendste in gleichen Theilen gefunden zu haben, weil es mir eine ansehnliche Menge Andronie gab; allein spätere Versuche belehrten mich, daß die durch dieses Verhältniß erhaltene Ausbeute nichts weniger, als sicher sey, (was ich bereits im N. allg. J. d. Ch. IV. S. 585. anzeigte); mit vier Theilen Salpeter erhielt ich viel sicherer Andronie (von vier Loth Kohle gewöhnlich ein Quentchen), vorzüglich, wenn ich die ganze Operation im Keller (§. 5. 6.) machte, in welchen ich nur, in so ferne es nothwendig war, ein Licht brachte, durch jene Menge wird nicht nur die gan-

ge Kohle bis auf einen unbedeutenden Rest zersetzt, sondern auch der Schwefel der Kohle in Vitriolsäure verwandelt, wodurch die Andronie sehr rein ausfällt, wenn man anders nicht unterläßt, die Lauge, wenn sie durch das Mephitiren trüb' wurde, vor dem Frieren noch einmal durch ungeleimtes Druckpapier zu filtriren. Eine größere Menge Salpeter ist nur dann zuträglich, wenn er merklich mit anderen Salzen verunreinigt wäre, welche dann natürlich durch Vermehrung des Salpeters ersetzt werden müssen; außer diesem Falle aber würde sich die Wassersäure des unzersetzten Salpeters auf die Andronie werfen, Mephitsäure erzeugen, und gar keine Andronie erhalten werden: diese unangenehme Folge kündigt sich schon während des Mephitirens (§. 6.) dadurch an, daß die Lauge gleich im Anfange keine Mephitsäure aufnimmt: man kann dieses wahrnehmen, wenn man das Eintröpfeln der Salzsäure auf eine kurze Zeit unterläßt, und weder ein Aufsteigen der Lauge in die Röhre der Retorte b, noch des Wassers in die Röhre der Retorte c erfolgt. Diese vollständige Sättigung der Lauge kann nicht im Tiegel vorgegangen seyn, denn es ist bekannt, daß eine vollkommen mit Mephite gesättigte Potasche im Glühfeuer in gemeine, d. h. halbmephitirte Potasche zurückkehrt; sie muß also erst während der Auflösung im Wasser erfolgt seyn, woraus wir zwei bisher nicht ganz bekannte Sätze lernen: erstens, daß die Wassersäure der Salpetersäure ihr Azot verlasse, um sich mit reiner Andronie zu verbinden; zweitens, daß die Mephite schon zu ihrer starren Form etwas Wassers bedürfe, welches jedoch zur gasförmigen noch ferner vermehrt werden muß.

§. 8. Für die Andronieſcheidung ist die Wahl des mit Säuren brausenden Steines nicht gleichgültig: ich hatte einst eine große Menge mephitsaurer Thelyke vorräthig, (sie wurde dadurch erhalten, daß Tropfstein, in

Salzsäure aufgelöst, die Auflösung erst mit ätzendem Ammonium von der beigemengten Alaunerde und dem Eisenkalk befreit, dann allmählig vollständig luftsaure Potasche zugesetzt wurde. Die ersten Niederschläge sind Thelyke, die folgenden sind Mischungen von Thelyke und Kalkerde, und die letztern reine Kalkerde; auch aus Kreide schied ich Thelyke, wenn ich jene in destillirtem Essig auflöste und die Auflösung destillirte: jener Theil der Erde, welcher sich ohne allen Essiggehalt anfangs ausscheidet, ist ebenfalls Thelyke. Diese Thelyke giebt mehrere Luftsäure, als die Kalksteine, weshalb ich ihr den Vorzug gab; allein ich erhielt keine Andronie; mit unzerlegtem Tropfsteine erhielt ich eine kleine Menge, mit Kreide etwas mehrere, mit gemeinem Kalksteine noch mehrere, mit durchgeglühtem aber die allermeiste. Man sieht hieraus, daß die Thelyke der Andronieschei*d*ung ungünstig, die geglühte reinere mephitirte Kalkerde aber beförderlich ist; der Grund liegt darin, daß die Thelyke immer nur im halbbasirten Zustande vorkommt; halbbasirte Basen aber verbinden sich, wenn sie die Wahl haben, nur mit halbgesäuerten Säuren, denn nimmt man sehr entbasirte Thelyke, dergleichen in den Knochen enthalten ist, und übergießt sie mit englischem Vitriolöle im Ueberflusse, so wird der freie Theil rauchend, d. h. übergesäuert; die halbentbasirte Base hat also nur entsäuerte Vitriolsäure aufgenommen, und um dieses zu können, das Säureprincip aus dem aufgenommenen Theile in den freien zurückgedrängt: die Thelyke des Tropfsteines ist also auch nur mit halbgesäuerter Mephite gesättigt: wird diese nur mit einer Säure von mittlerer Stärke, z. B. Salzsäure ausgeschieden, so erreicht sie ihre Vollendung nie, und ist in diesem Zustande geneigter zu zerfallen, als die Andronie aus der Potasche zu verdrängen.

Umwandlung der Mephitsäure in Stickluft.

§ 9. Wird die Mephite aus der Thelyke entwickelt, und die Flasche e erst dann an ihre Stelle gebracht, nachdem man vorher durch einen starken, eine halbe Stunde anhaltenden, Mephitluftstrom alle atmosphärische Luft aus den Gefäßen verdrängt hat, so erhält man zwar in der Folge keine Andronie, aber ein sehr interessantes Phänomen, das niemand erwartet haben würde: nähmlich die Flasche wird allmählich, anstatt der Mephitluft, mit einer Luftart gefüllt, die sich in der frischesten stärksten Kalkmilch nicht im geringsten vermindert, so lange man sie auch darin stehen lassen will: sie ist die reinste Stickluft!! Nimmt man für reine Thelyke Tropfstein, so erhält man unter dem ganz gleichen Verfahren nebst der Stickluft schon eine kleine Menge Mephitluft, die von der Kalkmilch verschlungen wird, mit Kreide mehrere, und mit Kalkstein noch mehrere: die Zersetzung der Mephitluft trifft also mit dem Ausbleiben der Andromie (vorherg. §.) überein (daß späterhin, nachdem die Lauge keiner ferneren Veränderung fähig ist, die Mephite, auch wenn sie von Thelyke entwickelt worden ist, unverändert in den Recipienten hinübertrete, bedarf kaum einer Erinnerung). Nimmt man meinen Erweis (Darst. S. 79—125), daß die Mischungstheile eines säuerbaren Substrates nur durch das gemeinschaftliche Säureprincip in ihrer Verbindung erhalten werden, zum Gesichtspunkte, so findet man leicht, daß die abgestumpftere Mephite der Thelyke zum Zerfallen geneigter seyn müsse: nun aber trifft sie in ihrem Durchgange durch die Lauge auf einer Seite Potasche an, die kurz vorher geglüht wurde, also an ihrem mit der Mephite ungesättigten Theile eine vollendete ist; auf der anderen Seite aber Andronie, welche nur deswegen so schwer darstellbar ist, weil sie so sehr geneigt ist, Verbindungen mit Wassersäure oder Wasserbase einzugehen. Mit der vollendeten Potasche wird sich

vorzüglich nur der mehr vollendete Theil der Mephite verbinden, wodurch der Rest noch mehr entsäuert und zum Zerfallen noch geneigter werden muß; die Andronie, welche sich nur mit vollendeter Wassersäure zur Mephite verbinden kann, dazu aber noch einer gemeinschaftlichen Säuerung bedarf, wird sich aus den Mischungstheilen der zerfallenden Mephite nur die gesäuertere Wassersäure auswählen, und der übrigen noch für die gemeinschaftliche Säuerung Säureprincip abborgen; diese muß dadurch nothwendig auf einen hohen Grad entsäuert werden, wodurch sie mit der im Substrate der Mephitsäure gegenwärtigen Andronie ferner keine Mephite, sondern eine Mischung eigener Art darstellen wird, welche nie durch direkte Zusammensetzung (weil so sehr entsäuerte Wassersäure die Andronie nicht ergreifen würde), wohl aber durch Entsäuerung der Wassersäure in der schon bestehenden erzeugt werden kann. In der Vegetation, der zur Nachtzeit die durch den Tag verlorne Wassersäure ersetzt werden muß, geht unfehlbar der gleiche Proceß vor sich, die gesäuertere Wassersäure der Mephite findet während der Nacht Anwendung, und die davon übrig bleibende Stickluft wird zum Auswurfstoffe, jedoch im Sonnenlichte auf's Neue zum Nahrungsstoffe der Pflanzen, bis unter diesem Wechsel die Pflanze zu der ihr zukommenden Größe erwachsen ist. Alles dieses schließt sich an die Beweise meiner zweiten Prolusion und ihrer Accessionen, vorzüglich aber der Stelle S. 413* an, und läßt über die Mischung der Stickluft, daß sie aus Andronie und höchst entsäuerter Wassersäure bestehe, keine Zweideutigkeit übrig; für die vorliegende Aufgabe aber läßt es uns deutlich erblicken, wohin die verlorne Andronie der Kohle gekommen sei.

§. 10. Im vorherg. §. zeigte sich die Abgestumpftheit (der halbentsäuerte Zustand) der Mephite als der eigentliche Grund ihrer Umwandlung unter den angeführten Um-

Umständen in Stickluft; ich habe jedoch Gelegenheit gehabt, zu beobachten, daß dieselbe Umwandlung bisweilen unter Umständen eintrete, welche die gänzliche Vollendung der Mephite begünstigen; einen solchen Fall will ich hier nur zum Beispiele anführen: ich kaufte gebrannten Kalk, der aber zu wenig gebrannt war und daher im Wasser nur zum Theile zerfiel; die ganz gebliebenen Stücke hatten keinen Geruch, brausten mit Salzsäure sehr stark; es entwikelte sich aber neben der Mephite ein sehr unangenehmer heftiger Arsenikgestank. Die Vorzüge des geglühten Kalksteines, welche sich im vorherg. §. zeigten, bestimmten mich diesen Kalkstein zur Mephitirung des Nitrum fixum nach §. 6 anzuwenden; die Einschluckung der Mephite ging gewaltig vor sich: an ein Daseyn einer unzersetzten Salpetersäure, welche nach §. 7. die Andronie gleich in der Auflösung des Nitrum fixum in Mephite umgewandelt haben würde, war also gar nicht zu denken, und doch erhielt ich keine Spur von Andronie: der Grund war die nach den Umständen ganz unerwartete und doch wirklich eintretende Umwandlung der Mephite, während ihres Durchganges durch die Lauge, in Stickluft, wobei nothwendig der gesäuertere Theil der Wassersäure auf die Andronie fallen und sie in Mephitsäure verwandeln mußte: die vollständige Mephitirung der 2 Pfund Potasche enthaltenden Lauge, die sonst in zwei Tagen erfolgt, erreichte daher auch schon in zehn Stunden die Sättigung. Man sieht hieraus den Grund, warum ich §. 6. den pneumatischen Apparat d. e. zum ordentlichen Gliede der Vorrichtung machte; er dient, den unangenehmen Erfolg vorauszusehen, um wenigstens seine Säure zu sparen, so wie die Nichteinschluckung der Mephite nach §. 7. den Experimentator bestimmen muß, den Versuch zu unterbrechen, um keinen fruchtlosen Aufwand zu machen. Den Grund der Umwandlung selbst weiß ich mir in dem angeführten Falle auf keine Weise zu erklären, wenn es nicht

jener ist, auf den ich am Schlusse der unmittelbar folgenden Abhandlung kommen werde.

Unterschied der Kohlen.

§. 11. Man hat schon längst zwischen mehreren Kohlen den Unterschied bemerkt, daß eine mehreren Salpeter zu alkalisiren vermag, als die andere: von der Holzkohle zeigen meine Versuche, daß sie vier Theile Salpeter zu alkalisiren vermöge; Andere geben fünf Theile an, und haben auch recht, denn während der Auflösung im Wasser fällt die noch rückständige Salpetersäure auf die Andronie und bildet Mephite, womit noch ungefähr der fünfte Theil des Salpeters alkalisirt, d. h. in mephitirte Potasche verwandelt wird. Die Steinkohle zeichnet sich durch Erzeugung einer höheren und anhaltenderen Temperatur vor der Holzkohle aus, und alkalisirt fünf bis sieben Theile Salpeter. Der Anthrakolith verbrennt nur in sehr hoher Temperatur und alkalisirt sieben bis acht Theile Salpeter. Die Kilkenny Coal, welche schon dem Reißblei ähnlicher ist, alkalisirt 9,6 Theile Salpeter. Das Reißblei brennt gar nicht und alkalisirt 10 Theile Salpeter. Diesen Unterschied zu erklären, ließen sich die französischen Chemiker durch ihre willkührliche Hypothese der Einfachheit der Kohle zu einer anderen verleiten, daß eine Kohle, die weniger Salpeter alkalisirt, wenigeres Bedürfniß der Wassersäure habe, um in Mephite verwandelt zu werden; weil aber die Mephite aus dem immer gleichen Verhältnisse der Wassersäure zur Kohle bestehe, schon vorher um so viel mehrere Wassersäure gebunden enthalten müsse, als sie wenigeren Salpeters bedarf: sie bedachten dabei nicht, daß die Holzkohle, welche gerade den wenigsten Salpeter alkalisirt, die Glühhitze ausgehalten habe, in welcher doch jede Kohle mit der geringsten Menge der Wassersäure sich zum verhältnißmäßigen Theile in Mephite verwandelt.

§. 12. Der wahre Grund des Unterschiedes kann sehr leicht aus den Produkten der Verpuffung angegeben werden: die Holzkohle zersetzt die Salpetersäure des Salpeters bis in die reine Stickluft; sie eignet sich also die ganze Wassersäure an, und bedarf daher einer viel kleineren Menge Salpeter, um Mephite zu werden; untersucht man dagegen die Produkte des Reißbleies, so ist es Salpeterluft, mit welcher der Salpetersäure des Salpeters von hundert mehr als drei und vierzig Theile der Wassersäure unbenützt entgehen; außer dieser legt sich in den Recipienten eine Salzrinde an, die beinah reiner Salpeter ist: da das Reißblei also den größeren Theil der Wassersäure ausscheidet, ohne sie auf Erzeugung der Mephite zu benützen, so ist offenbar, warum sie mehr, als noch einmal so vielen Salpeters bedarf, um ganz in Mephite verwandelt zu werden. Das gleiche gilt für ihr Verhältniß von Kohlen, welche mittlere Mengen Salpeters zu ihrer Umwandlung in Mephite erfordern. Hieraus aber entsteht eine neue Aufgabe: wie kommt es, daß einige Kohlen die Wassersäure des Salpeters unter gleichen Umständen mit wenigerer Kraft ergreifen, als andere?

§. 13. Ueber diese Frage (vorherg. §.) zu entscheiden, wollen wir erst den Amthrakolith einer ausführlichen Prüfung unterwerfen, die um so viel leichter seyn wird, da wir seinem Entstehen zusehen können, denn er kann aus gemeiner Holzkohle durch anhaltendes starkes Glühen in wohlverschlossenen Gefäßen erzeugt werden; läßt sich aber auch in den meisten Ländern häufig in der Erde antreffen. Ist das Gefäß, worin man die Kohle glüht, Eisen, so verbindet sich nicht die ganze Kohle, wie man irrig glaubt, sondern die bloße Andronie der Kohle, wie ich erwiesen habe, mit demselben zu Stahle, denn nur sie ist die ausgezeichnete Substanz, welche starre Metalle durchdringen kann; ferner verbindet sich im langen Glühen eben diese Andronie mit der Kalkerde zu Potasche und

Kieselerde, die in der Kohle allezeit nur Producte des Glühfeuers sind, denn rohe Kohle läßt durch Wasser noch keine Potasche ausziehen, welche in anderer Kohle, wenn sie da wäre, sich eben so gut zeigen müßte, wie in der Weinsteinkohle, welche dem Wasser nicht den geringsten Theil ihrer Potasche verweigert: eine der Veränderungen, welche die Holzkohle während ihres Ueberganges in Anthrakolith erleidet, ist also die Verminderung ihrer Andronie gegen ihre Wasserbase *): verpufft man daher einen Anthrakolith nur mit 4 Theilen Salpeter, so ist die Flamme, welche in der Holz- und Steinkohle roth ist, ganz weiß; das Nitrum fixum hat im Bruche ein krystallinisches Gefüge, das wahrscheinlich in dem kurz vor dem Erstarren erzeugten Wasser seinen Grund hat, dem durch Holzkohle erzeugten aber gänzlich mangelt. Der berühmte Berthollet fand in einer Abhandlung, welche er über dieselbe dem Nationalinstitute vorlas, daß eine stark geglühte Kohle mit Wassersäure anfangs meist nur Wasser und sehr wenige Mephite gebe; daß die Holzkohle in der Destillation beständig wasserbasische Luft ausgebe, und, wenn diese in vielen Portionen besonders aufgefangen wird, dieselbe von Kohlengehalt immer reiner und reiner erscheine, je später sie erhalten wurde; dabei erklärt er sich dennoch für Guyton's Hypothese, daß die Wassersäure in der Glühhitze sehr wohl mit der Wasserbase und der Kohle bestehen könne, ohne diskrete Producte darzustellen: vermuthlich will das aber nur so viel sagen, daß die Mephite mit Wasser in inniger Verbindung stehe, das nach der französischen Hypothese schon fertige Wassersäure enthält.

§. 14. Mit dem Erweise, daß der Anthrakolith ein größeres Verhältniß der Wasserbase zur Andronie enthalte, sind wir noch nicht am Ziele: es scheint vielmehr ein großes Paradoxum zu seyn, daß gerade die Wasser-

*) Giebt denn aber der Anthrakolith, künstlicher oder natürlicher, weniger Mephitsäure beim Verbrennen in wassersaurer Luft? G.

base, welche man ehedem den Brennstoff nannte, die Entzündbarkeit vermindern solle; allein dieses Paradoxum verschwindet, wenn man die Fälle seiner Aufmerksamkeit würdiget, in welchen sich die Anziehungen der Wassersäure und Wasserbase bis in die entgegengesetzten Extremitäten entfernen: bringt man eine glimmende Kohle in wasserbasische Luft, so überladet sie sich damit im Abkühlen; nimmt man sie daraus hervor, so zeigt die verschluckte Wasserbase nunmehr eine so große Anziehung zur Wassersäure der Atmosphäre, daß sie sich damit erhitzt, und in sichtbares Wasser verwandelt; in anderen Fällen kann man die wasserbasische und wassersaure Luft mit einander mischen, beide zusammen durch Druck in Wasser auflösen, und durch die bloße Aufhebung des Druckes unverbunden sich wieder ausscheiden lassen; der Widerstand gegen das Entglimmen, welchen die Wasserbase im Anthrakolith bewirkt, ist zwar ein noch höherer Grad seiner Nichtanziehung zur Wassersäure, deren Abstand aber von dem zweiten Falle nicht größer ist, als der des zweiten von dem ersten: diese Nichtanziehung beruht in den Fällen, in welchen sie Statt hat, auf einem Hindernisse, welches ich Band nenne, das die Verbindung des Baseprincips der Wasserbase mit dem Säureprincip der Wassersäure, wodurch sie in Wärmestoff zusammen zu fließen streben, nicht zugiebt: dieses Hinderniß ist in allen Basen zugegen, und macht, daß die entbasirten selbst den Wärmestoff zerlegen, um sich aus ihm zu vollenden, d. h. aus ihm das Baseprincip zu ihrer vollen Basirung ziehen; nur ist es in verschiedene Basen in verschiedenem Maße vertheilt, und macht da, wo es sich in größerem Maße befindet, daß die Base schwächer ist, d. h. weniger gegen Säuren reagirt: fast an allen übrigen Basen ist dieses Maß bestimmt und unabänderlich, d. h. der Grad ihrer Stärke charakteristisch: man könnte daher das Band wegstreichen, und jenes Hinderniß als eine stärkere

unmittelbare Anziehung des Stoffes zum Basenprincip betrachten; allein in der Wasserbase erscheint sein Verhältniß auf alle Grade verändert, wodurch diese für die Zweifler ein neuer Beweis des Daseyns der Bande wird.

§ 15. Die Andronie des Anthrakoliths ist es wenigstens nicht, welche seine Verbindung mit der Wassersäure hindert; nur durch ein Vorurtheil glaubte man bisher, daß die Mephite zu ihrer Erzeugung Glühhitze fordre; dieser Glaube ist nur aus der schwierigeren Verbindung der Wassersäure mit der Kohle entstanden; mit der reinen Andronie aber sahen wir § 7. die Wassersäure sich in der tiefsten Temperatur verbinden, obgleich letztere sich für diese Verbindung erst aus dem Stickstoffe trennen mußte; schon in meinen Prolusionen S. 209. führe ich einen Versuch auf, welcher zeigt, daß die von ihrer Wasserbase zum Theile befreiete Andronie des Anthrakoliths beinahe ein Luftzünder ist; ich verpuffte einen Anthrakolith mit gleicher Menge Salpeter, süßte den schwarzen Rückstand wohl aus, und legte ihn auf den Ofen meines Wohnzimmers zum Trocknen; kaum war er trocken, so fing er fort zu glimmen an. Später hab' ich denselben Anthrakolith mit 4 Theilen Salpeter verpufft; der Rückstand im Tiegel war zwar durch seine ganze Substanz schwärzlich; jedoch oben, wo er im Abkühlen mit der Atmosphäre in Berührung stand, auf ein Paar Linien tief, bis auf eine wenig gelbe (vom Eisen herrührende) Farbe entfärbt; in Wasser aufgelöst ließ er zwar eine der Kohle ähnliche Substanz im Filtrum zurück, aber bevor diese noch trocknete, verlor sie an der Luft ihre schwarze Farbe und nahm dafür die der eisenhaltigen Erde, welche er noch enthält, an. Folgender Versuch belehrte mich, daß dieser feine Rückstand gar keine Kohle mehr sey: die Kohle kann bekanntlich die Pottasche nicht hindern, im Wasser aufgelöst zu werden; der von der Verpuffung mit 4 Theilen Salpeter übrig gebliebene

Klumpe aber löste sich in der sechsfachen Menge Wassers unter oft wiederholtem Umrühren während zweier Tage nur zur Hälfte auf: der unaufgelöste Theil trocknete schnell und zerfiel nach der Weise der Sode in ein weißes Mehl; ein in Weingeist geworfenes Stück entzog ihm kein Wasser; ein anderes, mit destillirten Essige neutralisirt, gab bleibende unzerfließliche Krystalle. Um aus ihm die erwartete Kohle zu scheiden, warf ich ein Stück in verdünnte Salzsäure, allein es löste sich ganz und ohne Farbe auf; das Gleiche geschah in der Vitriol- und Salpetersäure; Essig aber schied einen schwarzen Stoff, der aber an der Luft weiß wurde, worauf ich noch §. 20 zurückkommen werde. In die salzsaure Auflösung goß ich ätzendes Ammonium: es schied sich Alaunerde aus, die mit Kohle verunreinigt schien, allein die dunkle Farbe verwandelte sich in einer Viertelstunde in das schönste Oraniengelb. Die vitriolsaure Auflösung war noch stark sauer; um zu sehen, ob das Eisen Kohle scheiden würde, legte ich 10 Gran Eisendrath hinein; er wurde aber nur in der Digestion aufgelöst und keine Kohle geschieden: durch ätzende Potasche wurde unter Brausen ein grünlichschwärzlicher Niederschlag geschieden, der das Volum des Eisens wohl zwanzigmal übertraf, aber an der Luft in einer Viertelstunde seine Farbe ebenfalls in das schönste Oraniengelb umwandelte, und auf ein sehr kleines Volum zusammenschrumpfte. Die Auflöslichkeit in Mineralsäuren, Unauflöslichkeit in Wasser und Essig, vorzüglich aber die Erzeugung der Mephite mit Aetzstoffe, das starke Einschrumpfen an der Luft sind Eigenschaften der vorwaltenden Andronie, doch entstand mit Vitriolsäure keine Metallophilsäure. In der Bereitung des hombergischen Luftzünders entweicht wasserbasische Luft in Menge, die man leicht durch eine dem Stöpsel genäherte Flamme wahrnehmen kann: ihr Entweichen mußte also auch hier den Rest der Kohle brennbarer gemacht haben.

§. 16. Ist es nun die Wasserbase, welche im Anthrakolith der Verbindung mit der Wassersäure widerstrebt; wird dieses Widerstreben durch die Verminderung der Wasserbase in einen beträchtlichen Grad von Anziehung verwandelt, so muß wohl die ganz reine Andronie, welche in der Lauge des Nitrum fixum aufgelöst ist, eine noch stärkere Anziehung zur Wassersäure haben, und darin der Grund ihrer oft unglingenden Abscheidung liegen, wenn man nicht alles vermeidet, was Wassersäure enthält, (daß reine Andronie sich mit eingesperrter Wassersäure wenig verändert, kommt daher, daß die Synsomazie außer einer Base zum Zusammenhange einer gemeinschaftlichen Säuerung bedarf, welche die ganze Atmosphäre leichter ertheilt, als ein abgetrennter Theil; daß sie aber im Schooße einer häufigen Base leichter erfolgt, kommt eben daher, daß sie in dieser Lage unendlich wenigerer gemeinschaftlicher Säuerung bedarf). Nun hat aber die Andronie auch noch die Eigenschaft, sich mit allen Säuren zu verbinden, aus dem Essige aber, mit dem sie sich nicht verbindet, Wasserbase anzunehmen, und sehr verändert zu werden; nur die einzige Mephite ist es, welche, so lange sie unzersetzt bleibt, mit der Andronie keine Verbindung eingeht, weil ihre Wassersäure bereits schon mit Andronie gesättiget ist; allein ihre Zersetzung tritt öfter ein, als man wünschet: einen Fall, der von der Beschaffenheit der Mephite selbst abhängt, haben wir bereits §. 9. betrachtet; ein anderer kann von der Beschaffenheit der in der Potasche aufgelösten Andronie abhängen: ich habe in meiner Darst. S. 173 bis 177. bewiesen, daß der Aetzstoff die aus der Mephite geschiedene Wassersäure sey; ob nun aber gleich die Andronie der Mephite mit dieser Wassersäure bereits gesättiget ist, so verläßt sie doch ihre eigene Wassersäure, um sich mit dem neutralisirten Aetzstoffe aufs Neue in Mephite zu verbinden: diesen Uebergang aus einer Wassersäure an die an-

dere bestimmt (nach §. 54. ders. Darst.) die mehrere Stärke der Base, welche den Aetzstoff enthält, oder, bestimmter zu sprechen, das mindere Bedürfniß einer gemeinschaftlichen Säuerung des neutralisirten Aetzstoffes, je stärker seine Base ist; umgekehrt kann also wohl auch der gesäuertere Theil der Wassersäure der Mephite ihre Andronie verlassen, um sich mit freier Andronie zu verbinden, wenn diese mehr gesäuert ist: es wird alsdann die Andronie zu verschwinden scheinen, weil die freie sich mit Wassersäure zur Mephite verband, die Mephite aber anstatt Andronie nur Stickluft hinterließ: diese mehrere Säuerung kann aber von einem so unbedeutend scheinenden Umstande abhangen, den man gänzlich übersieht.

Vorzüge der Finsterniß für die Abscheidung der Andronie.

§. 17. Wenn man die Basen oder Säuren in einer nach ihrer absoluten Stärke geordneten Reihe aufzählt, so nimmt unter den Basen die Thelyke, und unter den Säuren die Wassersäure den Platz der stärksten ein, (vorausgesetzt, daß wir jenes stark nennen, an welchem die Begeistung schwach an das Substrat gebunden ist), denn das Baseprincip wird von dem Substrate der Thelyke so schwach angezogen, daß diese fast nie in der Natur vollendet vorkommt; nur ein starkes Licht (die Glühhitze) kann machen, daß sie etwas mehr begeistet erscheint; allein diese Begeistung ist ihr nur aufgedrungen, und sie überläßt solche jeder anderen unvollständig begeisteten Base. Dieser Rang an Stärke, welcher unter den Basen der Thelyke gebührt, gebührt unter den Säuren nicht eben so evident, der Wassersäure: diese ist nur in so ferne die stärkste Säure, als sie ihre Begeistung allen säuerbaren Substraten überläßt, und diese also an ihr eigenes Substrat am schwächsten gebunden enthält; in der Hin-

ficht hingegen, daß sie sich mit keiner Base *), außer mit Metallen, verbindet, weicht sie sehr von den starken Säuren ab, und beträgt sich, wie die schwächsten.

§. 18. Dieser scheinbare Widerspruch (vorherg. §.), durch welchen sich die Wassersäure in einer Rücksicht zur stärksten, und in anderer zur schwächsten Säure qualificirt, kömmt daher, daß das Band der Wassersäure zwar in der That dergestalt schwach ist, daß es gar nicht hinreichen würde, ihr Säureprincip (gegen sein Streben sich mit dem Baseprincipe jeder Base in Wärmestoff zu verbinden) an dem Wasser festzuhalten, wenn nicht gleichzeitig eine andere Ursache ins Spiel käme, welche an ihr

*) Ihre Verbindung mit der Wasserbase erfolgt nach §. 14 in dem einen Falle leicht, und in dem andern sehr schwer. Da, wo sie erfolgt, entstehen zwei auf die Sinnesorgane fallende Producte: eines ist Wärmestoff, der sich aus dem Säure- und Baseprincip zusammensetzt, und in dem Augenblicke seines Entstehens auch Licht ansammelt; das zweite ist Wasser, welches der Grundstoff sowohl der Wassersäure als der Wasserbase war, und aus ihrer Abkunft gar keinen Unterschied beibehält; denn die Begeistungen verlassen ihren Grundstoff vollständig, während sie sich zu Wärmestoffe verbinden; selbst jene beiden Bande, welche dem Wasser die Empfänglichkeit für Säuerung und Basirung ertheilten, werden nach der Verbindung vermißt: sie müssen also auch unter einander in eine Verbindung getreten seyn; aber das Produkt ist geistig, und wirkt nicht auf unsere Sinne: wir können daher auch in vielen Fällen die Abkunft des Bandes, das vermuthlich aus dieser unwahrnehmbaren Verbindung genommen wird, nicht angeben; doch muß sich diese nicht überall vorfinden, denn in Fällen, in welchen dem Wasser plötzlich und gedrängt die beiden Begeistungen aufgedrungen werden, wird das Band andern nahen Körpern gewaltthätig entzogen, wie in meiner Darst. S. 447. ein Beispiel aufgeführt ist; in Fällen, in welchen einem Grundstoffe die Begeistung allmählig ertheilt wird, scheint das Band die Muße zu benützen, um sich aus der Ferne anzusammeln; in noch andern Fällen ersetzt sich der auffallende Unterschied des mit Bande versehenen und nicht versehenen Grundstoffes niemals.

alle Anziehung des Säure- und Baseprincips aufhebe. Dieser fremde Einfluß ist das Licht, von welchem ich in meiner Dosst. S. 423 *) bewies, daß es zwei entgegengesetzte Wirkungen habe. Durch seinen vielfarbigen Strahl widerstrebt es dem Bande, und begünstiget dadurch die Verbindung des Säure- und Baseprincips zu Wärmestoffe; mit dem rothen Strahle widerstrebt es dieser Verbindung und begünstiget dadurch die Wiederherstellung entgeisteter Substrate, wenn das Band darin keine Verminderung erlitten hat; ist also das Licht in seine Strahlen getrennt, so ist seine Wirkung immer die dem wirkenden Strahle eigne; ist es aber weiß, so wirkt es mit einer Art von Instinkt bald mit einem, und bald mit dem anderen Strahle: es ist also der rothe Strahl, welcher das Daseyn der Wassersäure dadurch möglich macht, daß er alle Anziehung der Basen auf sich aufhebt **), wodurch das schwache Band nicht nur hinrei-

---

*) Man lese an dieser Stelle Z. 1. für Silberkalk herstellte, der rothe aber den hergestellten gleichzeitig verkalkte: weißes Silbermuriat schwärzte, (auf den ersten Grad der Verkalkung, in welchem er von der Salzsäure unauflöslich ist, zurücksetzte), der rothe aber den geschwärzten weiß machte, (auf den zweiten Grad der Verkalkung, in welchem er die Salzsäure zurücknimmt, erhob).

**) Eine vollkommene Finsterniß, die jedoch nie an einem Theile der atmosphärischen Luft anzutreffen ist, hat demnach das Zerfallen der Wassersäure zur nothwendigen Folge: Berthollet sah den weißen Silbermuriat à un courant d'air, und Ritter (N. allg. J. d. Ch. Bd. IV. S. 408.) vom warmen Wasser schwarz werden: beide widersprechen sich aber über diese Bedingnisse, kommen hingegen über das dritte (die vollkommene Finsterniß) überein, das demnach wohl das wesentliche ist. Chaptal bemerkte, daß verdünnte Auflösungen vitriolsaurer Neutralsalze im Keller zu Schwefelleber werden; er schrieb zwar die Wirkung nicht der Finsterniß, sondern der besondern Kellerluft zu, aber nur willkührlich. Oesterreicher hat an unserem Hürden-Sämlinge, welcher häufiger

chend wird, das Säureprincip an das Wasser zu halten, sondern der Verbindung auch eine Festigkeit zu geben, auf die keinem Baseprincip die geringste Wirkung übrig bleibt.

§. 19. Von diesem Grundsatze ausgehend, unterwarf ich nochmahls einige Potaschenlaugen, die vor zwei Jahren keine Andronie gaben und inzwischen immer im Keller standen, dem Frieren, und erhielt wirklich Andronie, obgleich nur wenige, und solcher Art, daß sie im Absüßen größtentheils wieder verschwand. Diese Auflösbarkeit der Andronie im Wasser scheint auf eine Verbindung mit Wasserbase hinzudeuten; denn wenn man

Glaubersalz enthält, die Bedingnisse näher bestimmt; er erhält sich im Keller lange in durchsichtigen Gefäßen; in undurchsichtigen, die nur halb voll sind, läßt er sich die Mephite entgehen, aber ohne Veränderung der Neutralsalze; in undurchsichtigen, ganz vollen, wohlverkorkten aber wird sowohl die Mephite, als die Vitriolsäure zersetzt, und die Salze des Wassers in Schwefelsalze verwandelt, (im vollen Sonnenlicht wird wohl auch die mit Wasser gesperrte Mephite zersetzt, aber in übrigbleibende Wassersäure, die gerade in jenen ersteren Versuchen vermißt wird). Als ich häufig aufgefordert wurde, Andronie darzustellen, glaubte ich meine Zuflucht zu einem Prozesse sicher nehmen zu können, der mir einst viele Andronie gab, in den Prolus. S. 40. beschrieben ist, und in der Hauptsache im folgenden Verfahren besteht: in einer tiefen großen Glasschaale wurde 1 Theil blauer Kupferkalk und fünf Theile concentrirte Potaschenlauge gebracht, darin eine gläserne Glocke untergetaucht, umgestürzt aufgestellt, und mit dem Theile a. b. der in §. 6. aufgeführten Vorrichtung täglich mit Mephite erfüllt; diese wurde täglich eingeschluckt, und nach drei Monaten zeigte sich noch keine Verminderung dieser Absorption; indessen war die Kupferauflösung so dunkelblau geworden, daß sie schwarz zu seyn schien: nach dem Filtriren und einem augenblicklichen Aufsieden war sie wirklich schwarz von einem ausgeschiedenen Körper, der Molybdänkönig war; die Lauge aber lief farbenlos durchs Filtrum, gelatinirte nach einiger Zeit, und ließ im Filtrum einen Körper zurück, den ich zwar damals nicht kannte, aber aus dem Grunde für An-

Andronie dem haftenden Pole der Voltaischen Säule aussetzt, so ist ihre erste Veränderung, welcher sie unterliegt, die Auflöslichkeit im Wasser; die Laugen färben sich auch gelb, und, wenn man sie glühet, scheidet sich der färbende Theil als Kohle aus. Ich hatte also meine Laugen zu spät vorgenommen, als bereits nicht nur ein Theil Wassersäure verschwunden, sondern sogar schon in Wasserbase übergegangen war; vieles mag daher zu meiner ehemaligen glücklicheren Ausbeute beigetragen haben, daß ich die Laugen auf ein Jahr in den Keller setzte, wo ich später, weil ich Veranlassungen zu entsprechen immer Eile hatte, die Verfahrungsart §. 6. annahm.

---

dronie halten muß, weil er beim Aufbewahren in der berührenden Luft fast gänzlich verschwand. Als ich diesen Versuch nach funfzehn Jahren in einem Gartenhause zwischen zwei großen Fenstern in fast beständig auffallendem Sonnenlichte wiederhohlte, konnte ich es nicht weiter bringen, als zu einer hellen blauen Auflösung, die sich im Kochen gar nicht veränderte; es fiel mir bei, daß Scheele etwas Schwefel zum Molybdänkönig bedingt fand; meine ehemalige Pataschenlauge konnte wohl einigen enthalten, und dieser der nun angewandten gemangelt haben; allein der Zusatz von etwas Schwefelleber machte keinen andern Unterschied als den, daß der Kupferkalk seine blaue Farbe in die grüne verwandelte. Endlich aber kehrte mir ein Umstand ins Gedächtniß zurück, um welchen sich wohl die Unterschiede des Erfolges drehen müssen; ich hatte damals einen Kasten, der in horizontale Fächer getheilt war und verschlossen werden konnte: in diesem machte ich den angeführten und mehrere andere Versuche, über welche ich mich sicher stellen wollte, daß Niemand, außer mir, einen Einfluß darauf haben könne, und trug den Schlüssel beständig bei mir: das abgehaltene Tageslicht war also die einzige Bedingung der häufig zu Andronie zersetzten Mephite. Das häufige Vorkommen brennbarer Materialien in den Tiefen der Erde, die gegen den Tag zu allmählig abnehmen, die besonderen Arten der Verwesung in gewissen Tiefen, die gegen den Tag vielmehr Fäulniß sind, möchten wohl denselben Grund haben.

§. 20. Im Gegentheile scheidet das Licht die Andronie, welche mit Wasserbase in Verbindung stand. Der schwarze Stoff, welcher §. 15. aus dem Anthrakolithe nach der Verpuffung übrig blieb, durch Essig ausgeschieden, und durch das Licht weiß ward, ist zwar keine reine Andronie, weil diese Kohle Mannerde enthält, mit welcher die Andronie in eine Verbindung tritt, die ich in dem Prolus. §. 106. beschrieb; man kann jedoch daraus durch sehr kleine Mengen verdünnter Aetzlauge etwas reine Andronie ausziehen, und die Auflösung auf Produktionen verwenden, welche eine in Potasche aufgelöste Andronie fordern.

§. 21. Da die löbl. Copenhagner Gesellschaft den Unterschied der Andronie von der Kieselerde angegeben wünscht, so will ich diese Abhandlung mit den auffallendsten Merkmahlen, worin sich beide unterscheiden, schließen: 1. die Andronie verfliegt ganz an der Luft, die Kieselerde erleidet keine Verminderung; 2. die Andronie löset sich leicht im Vitriolöle auf, und läßt sich ohne Rückstand überziehen; die Kieselerde scheint sich zwar im kochenden Vitriolöle aufzulösen, scheidet sich aber wieder, sobald das Kochen aufhört; 3. Productionen mit Andronie sind allezeit nur zu einem sehr kleinen Theile reagirend, weil es dem zusammengesetzten Substrate gemeiniglich noch an der gemeinschaftlichen Begeistung fehlt, dennoch aber entzieht sich das Kalkwasser, nachdem man es mit Andronie geschüttelt hat, gänzlich der Niederschlagbarkeit mit Kleesalz und Mephite: es ist also Potasche, wiewohl nur zum kleinsten Theile vollends begeistete. Dasselbe gilt von allen übrigen Productionen.

6.

Einige Bemerkungen über den Mineralkermes und den Spiesglanzschwefel,

von

J. C. C. Schrader.

Der Spiesglanzschwefel und der Mineralkermes sind alte berühmte Arzneimittel, und die neuere Chemie, vorzüglich die Arbeiten Berthollet's *); Thenard's **) und Proust's ***) haben neuerlich so viel Licht darüber verbreitet, daß man glauben sollte, es sey kein Zweifel mehr in Hinsicht ihrer Zusammensetzung und ihrer Bestandtheile übrig; aber gerade die Arbeiten des letzten Chemisten zeigen, daß dem nicht so sey. Er gesteht sogar, daß der Spiesglanzschwefel wenig oder gar nicht bekannt sey, in so ferne wir nicht genau wüßten, wie er sich eigentlich vom Kermes unterscheide.

*) Scherer's Journal der Chemie, Bd. 1. S. 367 fg.; vergl. mit Fourcroy's Bemerkungen, ebendas. Bd. 1. S. 597 fg. G.

**) Trommsdorf's Journal der Pharmacie, Bd. IX. 1. S. 174. G.

***) N. allg. Journ. d. Chem., Bd. 6. S. 544 fg. G.

Ich hatte Veranlassung einige Versuche darüber anzustellen, die ich hier nur anführe, um damit einige Bemerkungen über diesen Gegenstand mitzutheilen. Beiläufig erwähne ich auch der Angabe, daß Basilius Valentinus der Erfinder des Spiesglanzschwefels seyn soll. Ich glaube mich aber einer Stelle zu erinnern, wo er von den Wirkungen und Arzneien des Spiesglanzes spricht und sagt: daß man aus ihm auch einen Schwefel bereitet habe. Es scheint also, daß man auch schon vor ihm ein solches Präparat gekannt. Ueberhaupt, wenn dieser ehrliche Alchymist, der nach seinen Aeußerungen nicht das zeitliche Gold suchte, sondern dessen Stein der Weisen, außer der Medicin, gewiß für ihn eine moralische Tendenz hatte, vom Sulphur im Spiesglanze spricht, so meint er auch oft damit einen seiner 3 elementarischen Bestandtheile, nämlich der alten bekannten Sal, Sulphur und Mercurius, in welchen und durch welche die darin wohnenden Geister wirken; denn nach seiner, an sich edlen und erhabnen, Idee sind alle Dinge Elemente und Kreaturen, von darin wohnenden wirkenden Geistern beseelt.

Klaproth äußert in seinen Beiträgen (Bd. 3. S. 4 u. 181.) bei der Untersuchung des Rothspiesglanzerzes und des Schwarzerzes die Meinung, daß man die erhaltene Hydrothionsäure, wenn man diese Substanzen mit Salzsäure behandelt, wohl nicht als einen darin gewesenen Bestandtheil ansehen könne, da man bei Behandlung derselben auf trocknem Wege dieselbe nicht darin erweisen könne. Ich wandte dieses auf den Mineralkermes an, da man ebenfalls das Daseyn der Hydrothionsäure darin immer nur durch Behandlung mit Salzsäure erwiesen hatte.

40 Gran nach der Preußischen Pharmakopoe frisch bereiteten Kermes wurden daher in einer Retorte, mit einem Quecksilber-Apparate verbunden, zum glühenden Fluß

Fluß gebracht. Das übergegangene Gas verhielt sich wie atmosphärische Luft, welche aus der Retorte übergegangen war. Essigsaures Blei fällete daraus ein wenig weißen Niederschlag, welcher von etwas schwefligsaurem Gas herrühren konnte. Aber keine Spur von Hydrothionsäure, oder Schwefelwasserstoffgas, war darin zu entdecken. Der Kermes war zu Schwefelspiesglanz reducirt, der auf dem Boden der Retorte sich befand; auch waren einige Punkte davon höher aufgespritzt. Neben einem schwärzlichen Anflug war auch ein röthlicher Hauch, wie bestäubt, etwas höher im Gewölbe der Retorte zu bemerken; außerdem aber zeigten sich daselbst deutlich einige Strahlen von Spiesglanz. In dem sehr klaren und langen Retortenhalse aber sammelten sich etwa zwei Tropfen Wasser.

Will man nun dieses Wasser nicht als hygroscopisches Wasser ansehen, so wäre dadurch wohl die Hydrothionsäure im Kermes erwiesen, deren Wasserstoff sich mit dem Sauerstoffe des Spiesglanzoxydes zu Wasser verbunden hat, wodurch der Schwefel frei geworden, und die übrigen Erscheinungen verursacht hat. Ich kann dieses Wasser aber deshalb nicht als anhängendes Wasser ansehen, da der Kermes in einer Hitze von 70° bis 80° R. so lange getrocknet war, als er noch das Mindeste von seinem Gewichte verlor.

10 Gran desselben Kermes wurden in Verbindung mit einem Quecksilber-Apparate durch Salzsäure kochend aufgelöst, wobei mit dem Inhalte der kleinen Retorte $8\frac{1}{4}$ Kubikzoll Gas erhalten wurden. Von diesen $8\frac{1}{4}$ Zoll blieben nach Wegnahme durch Spiesglanzweinstein und Aetzlauge $3\frac{1}{4}$ Kubikzoll übrig; $5\frac{1}{4}$ Kubikzoll davon waren also Hydrothionsäure gewesen, welches der rothe Niederschlag mit dem Spiesglanzweinstein anzeigte.

Hierauf wurde von demselben Kermes eine Menge mit Terpentinöl so lange ausgekocht, als das Oel noch

etwas aufzunehmen schien; hiebei wurde aber keine Hydrothionsäure entwickelt. Der rückständige Kermes wurde noch mit absolutem Alkohol, welcher das Terpentinöl auflöst, so rein als möglich abgewaschen. Das nur schwach weingelb gefärbte Oel wurde abgedampft: es krystallisirte kein Schwefel daraus, sondern es wurde nur eine bräunliche harzige Masse erhalten, die ganz den bekannten Geruch des Schwefelbalsams hatte, und die man ebenfalls erhält, wenn man gemeinen Schwefel in Terpentinöl kochend auflöst, und die letzte gelbe Flüssigkeit, welche keinen Schwefel mehr fallen ließ, abdampft. Hiedurch war erwiesen, daß der Kermes etwas Schwefel enthält, welches auch die Meisten annehmen, und der folgende Versuch wird zeigen, was dieser Schwefel für einen Antheil an der Bildung der Hydrothionsäure hat, die man bei Auflösung des Kermes in Salzsäure erhält.

10 Gran des auf die angezeigte Weise mit Terpentinöl ausgekochten Kermes wurden nun in demselben Apparat auf eben die Weise mit Salzsäure behandelt, und mit dem Inhalt der Gefäße 3 7/8 Kubikzoll Gas erhalten. Von diesen 3 7/8 Zoll blieben nach Wegnahme durch Spiesglanzweinstein und Aetzlauge ebenfalls 3 4/8 Kubikzoll übrig; 3/8 Kubikzoll davon, welche sich eben so wie vorher verhielten, waren also nur Hydrothionsäure gewesen. Diese kann man also höchstens nur als die Hydrothionsäure ansehn, welche ohne Mitwirkung des Schwefels aus dem Kermes entwickelt war, und die übrigen 4 7/8 Kubzoll in dem vorhergehenden Versuche waren erst durch den Schwefel gebildet worden.

Thenard, so wie Proust, sind übrigens darin einig, daß der Kermes etwas Schwefel enthalte, und Thenard nimmt 4 Theile im Hundert an, welches aber nach dem folgenden Versuche noch zu wenig scheinen würde, wenn man seine eigene Erklärung dieses Versuchs zum Grunde legt. Beide Chemiker sind auch darin einig,

daß der Kermes ein hydrothionsaures Spiesglanzoxyd, mit wenig Schwefel verbunden, sey; nur darin weichen sie von einander ab, daß sie verschiedene Oxydationsgrade darin annehmen. Nach Thenard ist darin ein niedrigerer Grad, nämlich sein kastanienbraunes Oxyd, welches 16 im Hundert Sauerstoff enthalten soll, und nach Proust ist darin sein weißes Oxydul, welches 23 Sauerstoff im Hundert hat.

50 Gran desselben Kermes wurden in Aetzlauge gekocht: der Kermes wurde im ersten Augenblick weiß, nachher gelb. Es blieben 20 Gran Rückstand, und aus der kalischen Lauge wurden 30 Gran dunkel gefärbter Niederschlag, den Thenard und auch Proust Spiesglanzschwefel nennen, gefällt. Die Erklärung dieser Erscheinung und der Gehalt des gelben Rückstandes sind bekannt, da besonders Thenard und Proust diesen Versuch bei ihren mühsamen und scharfsinnigen Arbeiten benutzt haben; nur scheinen beide eine etwas verschiedene Ansicht davon genommen zu haben. Ich mache hiebei nur folgende Bemerkungen: 1) Warum bleibt der Kermes nicht braun, wenn er kastanienbraunes Oxyd enthält? oder ginge hier schon eine Oxydation vor? Dieses ließe sich aber, selbst nach Thenard's Ansichten, mit den andern Erscheinungen nicht zusammenreimen. Das Weißwerden desselben scheint für Proust's weißes Oxyd zu sprechen; letzterer leitet die rothe Farbe des Kermes von dem Gehalt an Hydrothionsäure her, die mit seinem weißen Spiesglanzoxydul immer eine rothgefärbte Verbindung gebe. 2) Sind in den 50 Gran Kermes nur 2 Gran Schwefel gewesen, wo kämen dann die 30 Gran Spiesglanzschwefel her? da hundert Theile des letztern nach Thenard doch an 11¾ Schwefel enthalten; auch enthält der gelbe Rückstand noch ein wenig Schwefel. Fände hier überdem noch eine Oxydation Statt, wie Thenard will, so würde gar noch etwas Schwefel mit Wasserstoff

zu Hydrothionsäure verbunden und also weggenommen werden. Bei diesem Versuche soll sich bei der Fällung des Spiesglanzschwefels keine Hydrothionsäure entwickeln; ich konnte aber am Ende der Fällung deutlich etwas davon durch den Geruch bemerken. Wenn man aber diese Mischung nur bis zur Entfärbung des Kermes ein wenig erhitzt, so ist durch den Geruch auch am Ende kaum eine Spur davon zu entdecken.

Ich kann aber hier den Niederschlag nicht für Spiesglanzschwefel halten, wenn die Farbe darüber entscheiden darf. Diese ist so dunkel wie die des angewandten Kermes, letzterer mogte bloß erwärmt, oder kochend mit der Kalilauge behandelt seyn. Nur bei der bloß erhitzten Mischung fällt sie ins Bluthrothe, wie etwa die Farbe des rothen Eisenoxyds und wie auch die Farbe des Niederschlags ist, welchen ich durch hydrothionsaures Wasser aus Spiesglanzweinstein erhielt. Auf diese Weise erklärt sich hier alles besser; der Kermes ist nur zum Theil zerlegt, zum Theil in dem hydrothionsauren Kali aufgelöst, und wird wieder gefället. Bei der nur erhitzten Mischung, wobei sich keine Hydrothionsäure zu entwickeln schien, wurde etwas mehr als 30 Gran des rothen Niederschlags, nemlich 35 Gran, und weniger als 20 Gran, nämlich 15 Gr., des gelben Rückstandes erhalten. Wäre statt des Kali ein hydrothionsaures Schwefelkali das Auflösungsmittel gewesen, so würde ein Spiesglanzschwefel gefallen seyn.

Der Spiesglanzschwefel ist nach Thenard ein hydrothionsaures Spiesglanzoxyd mit Schwefel verbunden, und vom Kermes durch das Verhältniß dieser Bestandtheile und durch den Oxydationsgrad verschieden; letzterer ist höher als im Kermes, doch nicht so hoch als in Proust's Oxydul. Proust scheint selbst noch zu zweifeln, ob der Unterschied des Spiesglanzschwefels vom Kermes durch einen größern Gehalt an Schwefel bestimmt werde, und spricht ihm also diesen beinahe ab.

Eine neue Ansicht des Spiesglanzschwefels gibt die von Berthollet vorzüglich untersuchte Verbindung von Schwefel und Hydrothionsäure, welche Trommsdorf Hydrothionschwefel, und Kirwan geschwefeltes Wasserstoffgas mit einem Uebermaaße von Schwefel nennt. Nach dieser würde der Schwefel im Spiesglanzschwefel nicht gemeiner Schwefel, sondern Hydrothionschwefel seyn können, und Thomson nimmt dieses in seiner Chemie als unbezweifelt an. Hierüber folgende Versuche:

Es wurde ein solcher Hydrothionschwefel dadurch bereitet, daß eine Auflösung eines hydrothionsauren Schwefelkali zu kleinen Portionen in Salzsäure getragen wurde, wobei sich der Hydrothionschwefel als eine zähe weiche graue Substanz absonderte. Diese noch frische, weiche, mit Papier abgetrocknete Masse wurde mit Terpentinöl übergossen, in einer Retorte, die mit einer tubulirten Vorlage versehen war, aus welcher eine Röhre in eine Auflösung von Spiesglanzweinstein ging. Sie wurde kochend aufgelöst, die Sperrflüßigkeit wurde zuletzt oranienfarben, und ließ nachher ganz deutlich einen oranienfarbenen Niederschlag fallen. Die Auflösung in Terpentinöl verhielt sich ganz, wie eine Auflösung des gemeinen Schwefels. Hier hatte also das Oel den Schwefel aufgelöst, und die Hydrothionsäure war entwichen. Wäre nun die oben angeführte Ansicht des Spiesglanzschwefels richtig, so müßte sich aus demselben durch eine solche Behandlung mit Terpentinöl ebenfalls Hydrothionsäure entwickeln; allein dieses ist nicht der Fall. Wenn man Spießglanzschwefel mit Terpentinöl kocht, so löst das Oel den Schwefel auf, aus der Auflösung scheidet sich derselbe bei der Erkaltung krystallisirt oder pulverig ab, und die übrige dunkel goldgelb gefärbte Flüßigkeit wird beim Abdampfen, wie die bloße Auflösung des

Schwefels aus Kermes, und wie die gelbe Auflösung des gemeinen Schwefels zu Schwefelbalsam.

Der Schwefel im Spiesglanzschwefel ist also wohl nur als gemeiner Schwefel darin enthalten, oder im Zustande, worin wir die Schwefelmilch (Sulphur praecipitatum) kennen, die, beiher gesagt, bei der Auflösung in Terpentinöl ebenfalls keine Hydrothionsäure entwickelt.

Nach allem bisher Angeführten scheinen wir also nicht weiter zu seyn, als uns Thenard in dieser Hinsicht gebracht hat, daß wir den Spiesglanzschwefel vom Mineralkermes nur durch einen größern Gehalt an Schwefel unterscheiden können; abgesehen von einem verschiedenen Oxydationsgrade des Spiesglanzes, worin ihm Proust widerspricht *).

*) Ich will hier (ohne damit etwas über den Gegenstand entscheiden zu wollen, wozu mehrere Thatsachen erforderlich sind), nur die Beobachtung anführen, daß ich durch Fällung zweier Antheile von Auflösung eines vollkommen reinen Spiesglanzweinsteins, durch reines hydrothionsaures, und durch hydrothionsaures Schwefelkali (oder Schwefelkaliauflösung mit Hydrothionsäure gesättigt) Niederschläge bekam, die nach dem Auswaschen und Trocknen in der Farbe und bei Auflösung mit Salzsäure sich wie Kermes und Spiesglanzschwefel verhielten. Es ist gut, vorher durch eine Probe auszumitteln, wieviel von jenen beiden Fällungsmitteln zu einer bestimmten Menge Auflösung erforderlich ist, und dann die abgewogenen Mengen auf einmal zusammen zu mischen. Die verschiedenen Spiesglanzoxyde Thenard's durch Glühen von reinem weißen Oxyde zu erhalten, ist mir noch nicht gelungen. S.

7.

Notizen.

1.

Preisfragen für das Jahr 1809;

von der Klasse der mathematischen und physikalischen Wissenschaften des französischen Nationalinstituts *).

Eine große Anzahl von Substanzen verbreitet unter verschiedenen Umständen ein mehr oder weniger lebhaftes, längere oder kürzere Zeit dauerndes, Licht. Dahin gehören z. B. der flußspathsaure und einige Abänderungen des phosphorsauren Kalks, wenn man sie gepülvert auf einen erhitzten Körper schüttet; der bononische Leuchtstein, wenn man ihn nach dem Aussetzen ans Licht an einen dunkeln Ort bringt; gewisse Zinkblenden, wenn sie mit einem harten Körper oder auch nur mit einem Federkiel gerieben werden; das faule Holz, gewisse Fische und andere thierische Substanzen, die sich der Fäulniß nähern, wenn sie sich im Dunkeln befinden ꝛc.

Die Klasse der mathematischen und physikalischen Wissenschaften stellt folgende physikalische Preisfrage auf:

Durch Versuche auszumachen, was für Beziehungen zwischen den verschiedenen Ar-

*) Aus dem Programm derselben übersetzt. G.

ten von Phosphorescenz Statt finden, und von was für Ursachen jede derselben abhängt, mit Ausschluß der Untersuchung derjenigen Erscheinungen dieser Art, die man an lebenden Thieren bemerkt.

Der Preis ist eine goldene Medaille, 3000 Franken, an Werth, und wird in der öffentlichen Sitzung am ersten Mondtage des Januars 1809 zugesprochen werden.

Die Bewerbungsschriften müssen vor dem 1sten October 1808 an das Secretariat des Instituts gesandt werden. Dieser Termin wird strenge gehalten.

Die Klasse der mathematischen und physikalischen Wissenschaften hat in ihrer vorletzten öffentlichen Sitzung folgende Preisfrage, für die der Preis in der Sitzung am ersten Mondtage des Messidor 15. zuerkannt werden sollte, aufgestellt:

„Durch Beobachtungen und anatomische und chemische Versuche zu bestimmen, was für Erscheinungen bei dem Schlafe, den gewisse Thiere, wie die Murmelthiere, die Hamster ꝛc während des Winters unterworfen sind, in Hinsicht auf den Blutumlauf, das Athemtholen und die Reitzbarkeit Statt finden; zu untersuchen, wodurch dieser Winterschlaf verursacht wird, und warum er diesen Thieren eigen ist."

Die Abhandlungen müßten vor dem 1sten Germinal 15, oder 21 März 1807. an das Secretariat des Instituts eingesandt werden. Da indessen die neue Festsetzung der jährlichen Epoche ihrer öffentlichen Sitzung der Klasse nicht gestattet, den Preis früher, als im Monat Januar 1808 zuzuerkennen, so verlängert sie den Bewerbungstermin bis zum 1sten Oct. 1807.

2.

Electricität als chemisches Agens;

eine Vorlesung in der Königl. Societät *),

von

H. Davy.

Davy hat gefunden, daß sehr viele Substanzen vermittelst der Electricität zersetzt werden können; vorzüglich solche, welche Alkalien, Säuren und Metalloxyde enthalten, und zwar werden ihre Bestandtheile in einem mit Wasser gemachten Volta'schen Kreise so geschieden, daß alle saure Substanzen sich um die positiv electrisirte Metallspitze, alle alkalische aber und die Metalloxyde sich um die negativ electrisirte Spitze anhäufen. Auf diese Weise zerlegt Davy eben so wohl unauflösbare als auflösliche Mischungen. Aus den neutralen Verbindungen der Schwefelsäure mit Erden, werden die Säure und Erde abgesondert dargestellt, und Natron und Kali aus Mineralien und Steinen, worin sie vorkommen, entbunden.

Durch die anziehenden und zurückstoßenden Kräfte der verschiedenen Electricitäten werden saure und alkalische Substanzen durch Auflösungsmittel, gegen welche sie eine starke Verwandtschaft haben, hindurchgetrieben. So wird Schwefelsäure durch eine alkalische Auflösung hin von dem negativen zum positiven Pol, und umgekehrt Kali oder Talkerde vom positiven nach dem negativen Pol hin durch eine saure Auflösung getrieben.

Davy erklärt diese Erscheinungen vermittelst andrer Versuche. So wie bei Volta's Metall-Berührungen

---

*) Nicholson's Journal of Nat. Phil. Vol. XVI. (No. 65.) p. 79—80.

Kupfer und Zink in entgegengesetzten Zuständen sich zeigen, so findet Davy, daß Säuren und Alkalien in Beziehung auf einander und auf die Metalle ursprünglich die Kraft, Electricität herzugeben, besitzen, und bezugsweise als negativ und positiv electrisch wirksam betrachtet werden können: die Körper nun, welche ursprünglich negativ electrisch sind, werden von negativ electrisirten Spitzen abgestoßen, die ursprünglich positiv electrischen aber von solchen angezogen.

Da die chemische Affinität dadurch, daß die ursprünglich electrische Wirksamkeit der Körper modificirt, geschwächt oder erhöht wird, gleiche Veränderungen erleidet, so frägt Davy, weil alle Körper, welche chemische Verbindungen eingehen, so weit sie bis jetzt genau untersucht sind, in Zuständen von entgegengesetzter electrischer Wirksamkeit sind: ob nicht überhaupt die chemischen Verbindungen und Zerlegungen die Folge von electrischen Kräften der Körper sind? und ob nicht Wahlverwandtschaft einerlei mit electrischer Wirksamkeit sey? Er geht alsdann in verschiedene Erläuterungen und Anwendungen dieser Theorie ein, welche sich ganz natürlich aus den Thatsachen ergiebt.

Diese allgemeinen Grundsätze erklären eine Menge bis jetzt nicht erklärter Erscheinungen, als: warum durch die verschiedenen Pole der Volta'schen Säule aus dem reinen Wasser keine Säure und kein Alkali erhalten wird; die Zerlegung des salzsauren Natron zwischen den Platten: die Zersetzung des Wassers in Sauerstoff und Wasserstoff durch anziehende und zurückstoßende Kräfte, welche gleichmäßig auf andre Körper wirken.

Die Versuche bieten neue Methoden der Analyse dar, und werden sich zur Erklärung mancher Naturerscheinungen anwenden lassen.

3.

Ueber das blausaure Natrum;

von

Dr. John.

Noch ist, wie mich dünkt, das blausaure Natrum nicht genau untersucht worden. Bei den Analysen wendet man es gewöhnlich viel seltner an, als das blausaure Kali.

Die Methode, deren ich mich zur Bereitung desselben bediente, ist die bekannte Klaproth'sche *), nach welcher man die Thonerde aus der alkalischen, vom unzersetzten Berlinerblau geschiedenen, Flüßigkeit durch Schwefelsäure fället, und durch Krystallisation, Behandlung mit essigsaurer Barytauflösung, Weingeist u. s. w. von allen fremdartigen Stoffen reiniget.

Das auf diese Weise bereitete blausaure Natrum krystallisirt bei schneller Verdunstung in prismatischen Nadeln von der Länge eines Zolles, die dann wieder in Büscheln zusammentreten; oder in kleinen breitgedrückten 6seitigen Säulen, die an beiden Enden mit 4 auf die schmalen Seitenflächen aufgesetzten Flächen zugespitzt sind.

Bei freiwilliger Verdunstung erhielt ich geschobene 4seitige Prismen, an beiden Enden mit 2 Flächen scharf zugeschärft, die Zuschärfungsflächen auf die stumpfen Seitenkanten aufgesetzt, die scharfen Seitenkanten schräg abgestumpft, so daß diese beiden Abstumpfungsflächen parallel laufen. Diese letzten Krystalle hatten die Länge von ½ Zoll.

Sie sind vollkommen durchsichtig, von strohgelber Farbe und bitterem Geschmack, lassen an warmer trock-

*) v. Crell's chemische Annalen, 1785. S. 405.

ner Luft einen beträchtlichen Theil Krystallisationswassers fahren, zerfallen zu einem weißen Pulver und verlieren 37,50 an Gewicht. Bei einer Temperatur von 10° R. erfordert 1 T. $4\frac{1}{2}$ T. Wassers zur Auflösung; im kochenden Wasser sind sie ungleich leichter auflöslich, die Auflösung krystallisiret während dem Erkalten. Der Weingeist wirkt nicht darauf. Durch Glühen wird dieses Salz nur schwer vollständig zersetzt, das davon zurückbleibende Salz erhält den, den bitteren Mandeln eigenthümlichen, Geschmack in einem hohen Grade. Das specifische Gewicht der Krystalle beträgt 1,458.

4.

Ueber die Natur und Mischung der Alkalien *),

von

Dr. A. J. F. C. Greiff.

Aus dieser Dissertation, die übrigens bloß eine geschichtliche Zusammenstellung ist, verdient folgende Beobachtung des Verfassers, die derselbe bei einem nach Anleitung des Hrn. Dr. Düffer angestellten und mehrmahls wiederholten Versuche machte, aufbewahrt zu werden.

Es wurde weißer Sand zu wiederholten Mahlen mit destillirtem Wasser ausgewaschen und geschlämmt, mehrere kupferne Gefäße damit gefüllt, und in diesen, von jedem auflöslichen Salze gewiß befreieten, Sand 3 Drachmen Kressensamen (Lepidium sativum) gesäet und der freien Luft ausgesetzt.

---

*) Dissertatio inauguralis medico-chemica, de alcalium natura et mixtione; quam cons. fac. med. Halensis — ventilandam exhibet Ant. Jul. Franc. Carol. Greiff, Friso-orientalis. Halae 1806. 54 Seiten in 8.

Das in dem, bloß vom Regen oder mit destillirtem Wasser befeuchteten, Sande aufgehende Kraut wuchs und grünte aufs beste. So oft es die Höhe eines Zolls und drüber erreicht hatte, jeden siebenten oder achten Tag, wurde es abgeschnitten und schnell getrocknet. Wenn in einigen Tagen kein Regen gefallen war und das Kraut zu vertrocknen anfangen wollte, wurde es mit destillirtem Wasser begossen. Jene Erndte währte ungefähr drei Monate, während welcher Zeit 2 Pfund $3\frac{1}{2}$ Unze trocknes Kraut gesammelt worden.

Das trockne und mit nichts Fremdartigem verunreinigte Kraut wurde in einem leicht bedeckten silbernen Gefäße verbrannt und eingeäschert. Die erhaltene Asche wog 5 Unzen, 3 Drachmen und 16 Gran. Durch Auslaugen mit destillirtem Wasser und Abdampfen im silbernen Gefäße wurden 9 Drachmen 20 Gran Potasche erhalten. Der Vfr. fand nachher zu seinem Vergnügen, daß schon Homberg einen ähnlichen Versuch mit gleichem Erfolg, wiewohl in anderer Absicht, angestellt habe *).

Aus diesem Versuche, sagt der Vfr., scheine ihm mit allem Rechte gefolgert werden zu können, daß jene Potasche, die gewiß dem größten Theil nach aus Kali bestand, ein Product des lebenden organischen Körpers sey, da man sie wohl nicht in dem wenigen Saamen, dem gewaschenen Sande oder dem destillirten Wasser finden werde; und wenn man sie nicht etwa aus dem Regenwasser ableiten wolle, so müsse sie neu erzeugt seyn. Was aber erzeugt werde, könne nicht einfach und elementarisch seyn.

---

*) Histoire de l'Acad. roy. des Sciences an. 1699. p. 69 seq.

5.

Ueber das Reaumur'sche Porcellan *);

von

Beau de Launai.

Ein Fabrikant von Töpferware, Hr. Pecard, von Tours, hat in seinem Ofen den Versuch Reaumur's, das Glas in Porcellan zu verwandeln (Mém. de l'Acad. des Sc. an. 1739. p. 370.) wiederholt. Hr. Pecard hat eine gleichförmige Entglasung zu Stande gebracht, sowohl von Außen als Innen. Er nahm zu seinem Versuch eine Flasche von gemeinem Glase aus der Glashütte von Ancenis. Diese Flasche wurde mit Sand von Nevers gefüllt und in einer von den Kapseln, worin das Irdenzeug gebrannt wird, mit demselben umschüttet. Die Kapsel wurde nachher mit andern, welche irrdene Waare enthielten, in den Rauchfang oder den obern Theil des Brennofens gesetzt; man heitzte, wie gewöhnlich. Nachdem der Brand beendigt und der Ofen hinlänglich abgekühlt war, wurde die Flasche aus dem Sande genommen und der darin befindliche herausgeschüttet. Ihre Gestalt hatte nicht die mindeste Veränderung erlitten; an die Stelle ihrer grünen Farbe und Durchsichtigkeit aber war eine überall sehr gleichförmige milchartige Undurchsichtigkeit getreten, und Hr. Pecard war in diesem ersten Versuche dahin gelangt, eine weit gleichmäßigere Entglasung zu erhalten, als Reaumur. Dieser berühmte Gelehrte sagt in seiner Abhandlung, daß er es nicht für unmöglich halte, zu dieser Gleichheit in den äußern und innern Theilen zu gelangen.

Diese Substanz ist weit härter, als das Glas; sie giebt mit dem Stahl leicht Feuer und verdient wegen der

*) Journal de Physique, T. LXI. (Brum. XIV.) p. 401 — 402.

Vortheile, die sie in vielen Fällen gewähren kann, bekannter zu seyn.

Es hat bereits ein ausgezeichneter Chemiker, der in die Fußtapfen eines Vaters, dessen Andenken den Wissenschaften, oder denen die sich derselben befleißigen, stets werth seyn wird, tritt, Hr. Darcet, über diesen interessanten Gegenstand mehrere Versuche gemacht, die zu einer Arbeit gehören, welche noch nicht beendigt ist. Hr. Darcet hat aus dieser Substanz Reibeschalen verfertigt, deren Härte die des Kiesels übertrifft, so wie Schalen und andere Sachen, welche leicht die Wirkung der Hitze aushalten und von den meisten Reagentien, wie Schwefelsäure u. s. w. nicht angegriffen werden. Die Wohlfeilheit der Materialien, welche zur Verfertigung dieser Gefäße und Geräthe dienen, läßt hoffen, daß man Reaumur's Arbeiten über diesen Gegenstand wieder aufnehmen und verfolgen werde, um sie für verschiedene Zwecke in den Künsten nutzbar zu machen.

6.

Ueber salinische Mauerauswüchse,

von

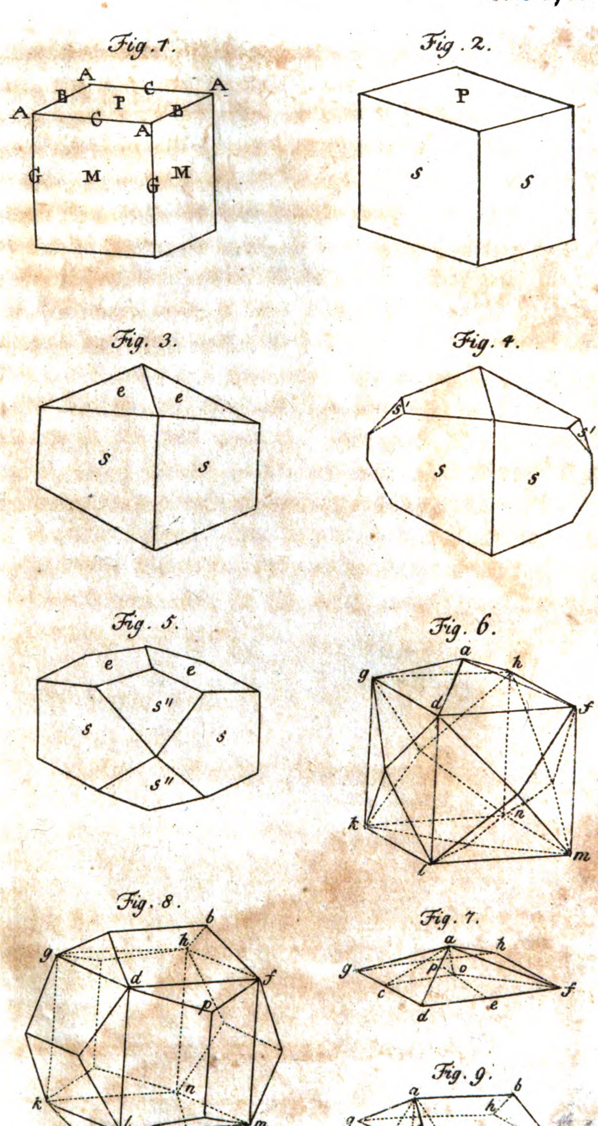
John Bostock, d. A. W. D. *).

Ich habe kürzlich zwei salzige Mauerauswüchse untersucht, wovon der eine in beträchtlicher Menge an den inneren Wänden eines Speichers gesammlet war, der etwa 20 Jahre gestanden hatte. Durch die Prüfung ergab sich, daß er fast ganz reines, schwefelsaures Natron

*) Aus Nicholson's Journal, Vol. 13. No. 54. S. 373—377.

war. Die mit dem zweiten Auswuchse verknüpften Umstände waren sonderbarer. Ein Freund von mir, auf dessen Genauigkeit ich mich verlassen kann, hatte ihn von den Steinen des westlichen Ganges im Yorkmünster abgekratzt. Er versicherte ausdrücklich, daß er ihn von der Oberfläche der Steine, die davon in reichlicher Menge in Gestalt von Aehren bekleidet waren, und nicht aus den Fugen oder von andern mit Mörtel bedeckten Theilen genommen habe. Die gewöhnliche Prüfung zeigte, daß es sehr reine schwefelsaure Talkerde sey. Um den Grad ihrer Reinheit genau zu bestimmen, bereitete ich mir dieselbe durch unmittelbare Verbindung ihrer Bestandtheile. Dies künstliche Salz setzte ich, mit dem von York, nach dem Anschießen, einige Zeit einem gleichen Hitzgrade aus, und als das Krystallisationswasser gänzlich ausgetrieben war, wurde von jedem ein gleiches Gewicht in gleich großer Wassermenge aufgelöst. Von diesen Auflösungen versetzte ich 100 Gran, jede für sich, so lange mit salzsaurem Baryt, bis keine Fällung mehr Statt hatte, wo denn zur Sättigung jeder Auflösung genau dasselbe Gewicht von Baryt erfordert wurde. Der niedergeschlagene und getrocknete schwefelsaure Baryt zeigte, auf einer äußerst genauen Waage gewogen, kaum einen begreifbaren Unterschied; das Gewicht eines jeden betrug 7,9 Gran. Dasselbe Verfahren beobachtete ich bei dem gewöhnlichen kaufbaren Epsomsalz, und erhielt nur 7,035 Gran Niederschlag. — Ich gestehe, daß ich die Entstehung der schwefelsauren Talkerde an der Oberfläche von Quadersteinen, woraus, wie ich glaube, das Innere des Yorkmünsters besteht, nicht erklären kann.

1te Tafel.


Fig. 1.
A
B
C
P
A
B
C
A
A
G
M
G
M
Fig. 2.
P
s
s
Fig. 3.
e
e
s
s
Fig. 4.
s'
s'
s
s
Fig. 5.
e
e
s''
s
s
s''
Fig. 6.
a
h
g
d
f
n
k
m
l
Fig. 8.
b
h
g
d
f
p
n
k
l
m
Fig. 7.
a
h
g
p
o
c
f
d
e
Fig. 9.
a
b
g
h
o
c
d
e
f

2te Tafel.

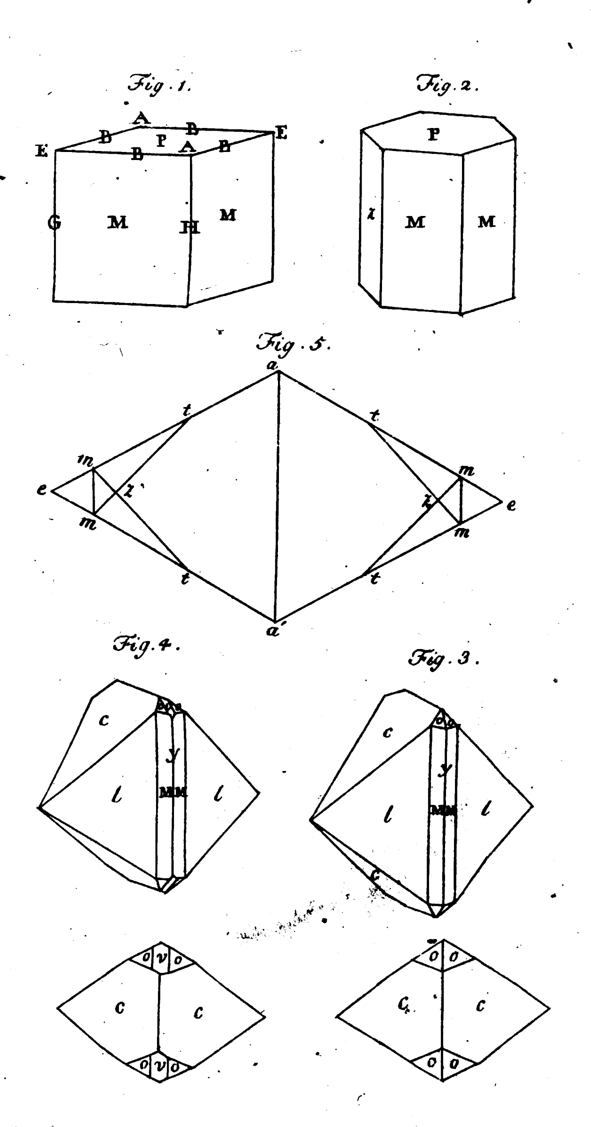


Fig. 1.
A
B
B
E
E
P
A
B
B
G
M
H
M
Fig. 2.
P
l
M
M
Fig. 5.
a
t
t
m
m
e
z
z
e
m
m
t
t
a'
Fig. 4.
c
y
l
MM
l
Fig. 3.
c
y
l
MM
l
c
o
v
o
c
c
o
v
o
o
o
c
c
o
o

8.

Theorie der electrischen Säule,

von

J. Berzelius.

Aus der schwed. Handschrift übers. von S. P. Leffler.

Aus schon lange bekannten Versuchen mit dem Condensator weiß man, daß die Oxydation, welche die Auflösung der Metalle begleitet, wie auch diejenige, worin das Verbrennen besteht, die Bestandtheile + und — E der electrischen Materie trennt.

Hiebei muß man sich nur nicht vorstellen, der eine werde auf die Weise frei, daß der andere, wie der Wärmestoff in einem Gas, von den neugebildeten Körpern als Bestandtheil aufgenommen werde und dadurch verschwinde; denn es müßten sonst die electrischen Phänomene immer dem Quantum der Oxydation entsprechen, da sie doch eben so bedeutend bei der Auflösung einiger Grane Metall, als bei der von einigen Pfunden sind, wenn nur die Säure von einer und der nämlichen Concentration ist. Die Ursache hievon ist diese, daß alle zur Oxydation gehörige electrische Phänomene durch Vertheilung der electrischen Materie in der oxydirenden Flüßigkeit entstehen, und daß, wenn + E an einer Stelle entwickelt ist, auch nothwendig — E an einer andern Stelle derselben Flüßigkeit gesammelt seyn müsse; und nur wenn

diese Theilung möglich ist, können durch Oxydation electrische Erscheinungen verursacht werden. Sie lassen sich daher auch nur vermittelst des Condensators entdecken, jedoch nicht deswegen, weil dieser die Electricität ansammelt, denn er müßte sonst der Luftschicht eine Ladung von höherer Intensität, als die oxydirende Flüßigkeit besitzt, beibringen können, was selbst die Säule nicht vermag, — sondern darum, weil die Theile des Condensators, in denen die Electricität während des Zustandes von Vertheilung im Gleichgewicht zu seyn scheint, sich, mit Beibehaltung ihrer während der Vertheilung aufgenommenen Electricität, von einander trennen lassen, wodurch letztere jetzt erst so ungebunden wird, daß sie auf das Electrometer zu wirken im Stande ist.

Hieher gehörende Versuche kennt man in hinreichender Menge; es scheint mir daher überflüßig, hier weiter etwas darüber anzuführen. — Ich werde nun zu beweisen suchen, daß die Vertheilung der Electricität in der Säule den nämlichen Gesetzen gehorche, die bei der Vertheilung derselben in Nichtleitern bereits anerkannt sind.

Es sey A B C D Fig. 1. 3te Tafel der Durchschnitt eines mit irgend einer Flüßigkeit, z. B. einer schwachen Säure, angefüllten Gefäßes, G eine Zinkscheibe und F eine von Silber, da dies Metall in den meisten Säuren unauflöslich ist. — Jeden Augenblick wird eine kleine Portion Zink oxydirt und aufgelöst, und dadurch das Gleichgewicht zwischen den Bestandtheilen der electrischen Materie gestört: — E hält sich an derjenigen Oberfläche der Flüßigkeit gesammelt, welche das Metall oxydirt, und + E wird von da vertrieben. Es sammelt sich dies dagegen um den nächsten anzutreffenden Leiter, die silberne Scheibe F, und wird hier, vermöge einer Vertheilung in der electrischen Materie des Leiters, gebunden; so daß das Wasser zwischen G und F, durch die Oxydation von G, eine Art electrischer Polarität erhält, gera-

de wie sie beim Turmalin durch Erwärmung entsteht *). Wäre hingegen die Scheibe F aus Zink, oder so oxydirbar wie dies Metall, so würde sie von dieser Seite der Vertheilung der Electricität mit eben der Kraft widerstreben, womit die Scheibe G dieselbe zu bewirkten strebte, oder, mit andern Worten, würde eben so viel — E um sich herum sammeln, wie diese, wodurch + E und — E zwischen beiden im Gleichgewicht bleiben müßten. Läßt sich F zwar auflösen, jedoch weniger leicht als das Zink G, so entsteht, durch reichlichere Oxydation und Auflösung des letztern, eine electrische Vertheilung, die immer dem Grade nach dadurch bestimmt wird, um wie viel oxydirbarer die Scheibe G als F sey. Das Zink, als von allen Metallen am meisten oxydirbar, ist daher für die Scheibe G die passendste Materie, so wie es Platina oder Gold, als am wenigsten oxydirbar, für die Scheibe F sind. Auf diese folgen dann die andern Metalle um so näher, je weniger sich ihre Verwandtschaft zum Sauerstoff wirksam zeigt, als z. B. Silber, Quecksilber, Kupfer u. s. f.

Es ist leicht einzusehen, daß hier beinahe ganz die nämlichen Phänomene, wie beim Electrophor, eintreffen müssen, doch aber eine Verschiedenheit dadurch entstehe,

*) Dies ist nemlich das Phänomen. Welche Kräfte oder Verwandtschaften aber die Theilung des Electricum hier bestimmen, wissen wir noch nicht. Zwar kennt man schon längst diese Vertheilung, die beim Electrophor durch Reiben, so wie beim Turmalin durch Erhitzung, hervorgebracht wird, auch hat man eine recht glückliche Erklärung derselben gegeben. Warum aber durch mechanisches Verfahren im einen Falle, und durch chemisches in dem andern, jene Trennung der Bestandtheile des Electricum Statt finde, dies blieb uns bisher ganz unbekannt. Es möchte uns die electrische Säule vielleicht auch hier einen Schritt weiter führen. B.

daß hier das Gleichgewicht der Electricität immerfort aufgehoben wird, selbst wenn zwischen G und F ein leitender Körper dies Gleichgewicht zuwege bringt. Denn es möge CD Fig. 2. eine Zinkscheibe und AB eine silberne von der nämlichen Größe seyn, auch zwischen ihnen eine der vorigen ähnliche Flüßigkeit EF sich befinden. Vergleicht man nun dies galvanische Paar mit dem Electrophor, so entspricht EF dem Harzkuchen des letztern, und erhält durch die Oxydation an der Zinkseite, so wie der Electrophor durch Reiben, — E, daher auch an der entgegengesetzten Seite + E. CD entspricht dem Deckel des Electrophors, und die electrische Materie dieser Scheibe muß, wie bei ihm, in + E, die auf der Wasserseite gebunden, und — E, die frei wird, vertheilt werden. In AB, die den Teller des Electrophors darstellt, wird die Vertheilung auf die nämliche Weise Statt haben müssen: — E wird also von + E der Flüßigkeit gebunden, und + E wird frei.

Bringt man nun vermittelst eines Leiters, z. B. des Metalldrahts GH, Fig. 3, AB und CD mit einander in Verbindung, so vereinigt sich + E aus AB mit — E aus CD, und + E der Flüßigkeit mit — E des Metalls auf der einen Seite, so wie auch — E der Flüßigkeit mit + E des Metalls auf der andern. Beim Electrophor bemerkt man, auf eine solche leitende Verbindung des Deckels mit dem Teller, ein gänzliches Aufhören aller Phänomene der electrischen Vertheilung; hier hingegen werden sie dadurch in EF vermehrt. Dies rührt von der Oxydation her, die an der feuchten Oberfläche von CD immerhin fortwährt und daher das + E und — E der Flüßigkeit immerfort trennt, so daß in EF ein ununterbrochenes Vertheilen der Electricität, und in den Metallen, durch GH, ein eben so beständiges Wiederherstellen des Gleichgewichts derselben, Statt findet. Beim Electrophor hingegen ist diese Entladung nicht möglich, denn der Harz-

kuchen, als Nichtleiter, behält die ihm einmal gewordene Vertheilung der Electricität, und ist das Gleichgewicht zwischen der Electricität des Deckels und des Tellers wiederhergestellt, so erscheint auch die ganze Maschine im electrischen Gleichgewichte, indem auf der einen Seite das + E der Metallbelegung, so zu sagen, längs dem — E der Harzscheibe hingelegt wird, ohne jedoch damit zu oE vereinigt zu werden, und so umgekehrt auf der andern Seite, wodurch die EE in Ruhe kommen. Entfernt man den Deckel vom Kuchen, so wird das + E desselben frei und die electrische Vertheilung des Kuchens wie vorher. — Man sieht es also leicht und deutlich ein, warum diese beiden Apparate, der Electrophor und das galvanische Paar, bei der nämlichen electrischen Vertheilung, doch so verschiedene Erscheinungen geben.

Hieraus ersieht man auch, daß die richtigste Construction des galvanischen Paares, über die man so viel gestritten, keine andere als diese sey: Zink, Flüßigkeit, Silber.

Entfernt man GH, so kann sich das Paar nicht mehr entladen, sondern + E sammelt sich in AB, — E in CD; wird dann GH wieder hinzugeführt, so entsteht von neuem eine Entladung, die aber im ersten Augenblick, wenn die angehäuften + und — E ins Gleichgewicht treten, heftiger als die nachher fortdauernde ist. Diese im ersten Berührungsaugenblick stärkere Entladung ist Ursache des Blitzes vor dem Auge und der Zuckungen in den Muskeln, wovon nichts mehr zu bemerken ist, sobald die Metalle in vollkommen leitender Verbindung sind. Der Geschmack ist dann das einzige, was uns in einzelnen Paaren die fortwährende Entladung entdeckt. Zuweilen entstehen auch Zuckungen und Blitz, wenn man diese Leitung unterbricht; sie rühren, wie jene, von einem electrischen Schlage her, da Anhäufung und Ausbruch Statt finden, bevor die Metalle aus aus des andern Wirkungskreise

gelangen. Dies Phänomen ist jedoch bei einzelnen Paaren etwas Seltenes, und setzt eine höhere Wirksamkeit des Apparats voraus. Bei der Säule zeigt es sich deutlicher.

Aus dem Angeführten wird man auch einsehen, daß wenn man die Silberbelegung, oder was sonst deren Stelle einnimmt, aus einem galvanischen Paare hinwegbringt, in der Flüssigkeit größtentheils die electrische Vertheilungsfähigkeit verschwinde, und zwar genau aus dem nämlichen Grunde, aus welchem ein Electrophor ohne Teller die electrische Vertheilung durch Reiben nur in sehr geringem Grade erhält. Es ist daher auch eine Bedingung aller merklichen Electricitätsvertheilung in einer Flüssigkeit oder in unserm Körper, daß sie oder er an zwei verschiedenen Stellen von einem Leiter berührt werde. Daß im galvanischen Paare, wie in belegten Nichtleitern, das Quantum des vertheilten + und — E sich wie die Größe der belegten Oberfläche verhalte, versteht sich von selbst. Die Metalle im galvanischen Paar entsprechen also der Belegung am Electrophor, und die Oxydation der einen Scheibe entspricht dem Reiben des Harzkuchens.

Jetzt aber zur Theorie der zusammengestellten Paare — der electrischen Säule.

Je mehrere galvanische Paare mit verschiedenen Belegungen gegen einander zusammengestellt werden, je stärkere Wirkung entsteht bei der Entladung, dies aber nicht, wie man sich es beim ersten Ansehen denken könnte, weil die vereinigte Electricität an allen Paaren durch die Endscheiben oder Pole entladen würde, denn im Gegentheil ist es nur die Electricität dieser letztern, die sich dabei ins Gleichgewicht setzt; sondern die vermehrte Kraft der Säule beruht auf Folgendem:

1) Wenn, bei der Entladung der Endscheiben, alle übrigen Paare im nämlichen Augenblick, wegen der im nächstfolgenden Paare frei werdenden Electricität, entla-

den werden, strebt die Electricität der Endscheiben nach Gleichgewicht mit einer Kraft, die aus der von allen Paaren zusammengesetzt ist. Dadurch steigt in der Säule, zugleich mit der Anzahl der Paare, die Intensität der Ladung; ob sie gleich nicht auf dieser größeren Anzahl allein beruht.

2) Durch Zusammenstellung mehrerer Paare wird die Vertheilung der Electricität in jedem einzelnen Paare verstärkt; denn das isolirte Paar hat an der einen Seite eine kleine Quantität + E, und an der andern ein wenig — E frei, und wenn zwei solche Paare, das eine aufs andere und mit verschiedenen Belegungen zusammen, + gegen —, gestellt werden, so wird + E der obern Belegung des untern Paars von — E an der untern Seite der Flüßigkeit des obern Paares, desgleichen + E der untern Belegung des obern Paars von — E oben an der Flüßigkeit des untern Paares angezogen, und sie binden da, jede an ihrem Ort, eine größere Quantität entgegengesetzter Electricität, als durch Oxydation schon vorher dahin gebracht war. Dadurch wird die electrische Vertheilung in beiden durch Zusammenfügung größer, als in jedem für sich, genau aus einem ähnlichen Grunde, als aus welchem ein Magnet, (dessen Kraft wir aus der Vertheilung der magnetischen Materie in + M und — M herleiten), ein größeres Stück Eisen von einem Amboß als von einem Tische zu heben, und ein schwereres Gewicht über dem Amboß, als wenn dieser weggenommen ist, an sich zu halten vermag. — Legt man nun auf die beiden Paare ein drittes, so muß einerseits die freie Electricität dieses Paares die Vertheilung der Electricität in den beiden andern Paaren vermehren, anderseits die vermehrte Electricität der beiden schon zusammengefügten Paare auch in dem hinzugekommenen die Vertheilung befördern, so daß die Vertheilung überhaupt in allen dreien, wenn sie zusammenstehen, größer wird, als in den zweien;

und dies nimmt bis zu einer gewissen nicht zu überschreitenden Gränze immer zu, das heißt, bis es durch neu hinzugefügte Paare deswegen nicht vermehrt werden kann, weil es die Capacität der Flüßigkeit für Intensität der Vertheilung, oder richtiger, der Ladung übersteigt.

Diese Capacität für Intensität der Ladung muß verschieden seyn, theils in verschiedenen Flüßigkeiten, je nachdem sie eine verschiedene Menge Sauerstoff jeden Augenblick an das Metall abgeben *), d. h. nach dem Quantum der Oxydation, mit welchem sie immer im directen Verhältniß stehen muß, — theils auch in einer und derselben Flüßigkeit, nach der verschiedenen Größe der belegten Oberfläche, gerade so wie es uns Beobachtungen an electrisirten Nichtleitern gelehrt haben; und daraus muß ferner folgen, was auch schon Ritter so trefflich gezeigt hat, daß je größer die Platten, d. h. die belegten Wasserflächen, sind, sich desto mehrere Paare zusammenstellen lassen, ehe die Flüßigkeit der Säule dies Maximum der Ladungsintensität erreicht; wenn also eine Säule aus Scheiben von z. B. 1 □ Zoll es mit 100 Paaren erreichen würde, so könnten dazu bei einer aus Scheiben von 2 □ Zoll 200, von 10 □ Z. 1000, u. s. w. erforderlich seyn. Das Verhältniß mag freilich ein ganz anderes seyn, ich gebe hier diese Annahmen nur als Bei-

---

*) Gewöhnlich sind diese Flüßigkeiten auch um soviel mehr leitend. Hätte man eine wenig leitende Flüßigkeit, die das Metall sehr oxydirte, so würde eine damit errichtete Säule während ihrer Ruhe zu einer höhern Intensität der Ladung gelangen; der im ersten Berührungsmoment gegebene Schlag würde stärker ausfallen, die fortdauernde Entladung dagegen um so viel schwächer. Je leitender die für die Säule gebrauchte Flüßigkeit ist, je geringer muß auch der Intensitätsgrad seyn, bis zu welchem die Säule sich während der Ruhe ladet, je geringer aber auch der Unterschied des Schlags im ersten Augenblick der Entladung und der nachherigen Fortdauer derselben. — Alles dies aus leicht begreiflichen Ursachen. B.

spiel, man würde aber leicht aus Versuchen mit einer bestimmten Flüßigkeit und bestimmten Metallen eine allgemeine Formel aufstellen können, wodurch, bei bekannter Größe der Pappscheiben der Säule, die Anzahl der Paare für dies Maximum der Ladung gegeben werde. — Es entstehen in der Säule, bei zunehmender Oberfläche der Platten, (d. h. der belegten Flüßigkeit), vermehrte electrische Phänomene, theils indem das Quantum Electricität, was in einer ausgedehntern Wasserschicht vertheilt wird, und daher auch, was bei der Entladung ins Gleichgewicht tritt, um so größer seyn muß, je größer die Platten sind; theils darum, weil auch die Intensität der electrischen Ladung mit der Oberfläche zunimmt, so daß sie in einer Säule, deren Scheiben 10 □Z. Weite haben, größer ist, als in einer gleichpaarigen von 1 □Z. In welchem Verhältniß mit der Oberfläche diese Zunahme stehe, ist unbekannt. Sie muß sich direct, wie die zum Maximum der Ladung erforderliche Anzahl der Paare, verhalten. Daß sie nicht mit der Oberfläche in genauem Verhältnisse zunehme, zeigt die Erfahrung; denn es müßten sonst 10 Paar Scheiben von 10 □Z. eine Ladung von eben der Intensität, wie 100 Paar von 1 □Z., geben, was aber nicht eintrifft.

Setzt man eine Säule aus z. B. 50 Paaren zusammen, so wird + E in der letzten Silberscheibe nach Gleichgewicht mit — E in der letzten Zinkscheibe streben, und zwar mit einer Kraft, die aus der von allen 50 Paaren zusammengesetzt ist; denn im nämlichen Augenblick, da die Electricität der Polscheiben vereinigt wird, geschieht eine ähnliche Entladung aller Paare, aus dem einen ins andere, auf leicht begreifliche Weise, die hier gewiß keiner Erläuterung bedarf.

Wird nur der eine Pol berührt, so entweicht dessen Elect., und am entgegengesetzten Pol sammelt sich die entgegengesetzte Elect. in so viel größerer Menge. Hier war es

aber nur die Elect. der Polscheibe, welche entwich, und der ungleiche Vertheilungszustand des ersten Paares geht augenblicklich auf die andern Paare über, bis zum letzten, von wo die angesammelte Electricität, mit der vereinten Kraft aller Paare, auszuströmen sucht.

Auch ist es deutlich, daß bei einer solchen leitenden Berührung zwischen den Polen der Säule, wobei + E und — E derselben vereinigt werden, d. h. wobei die Säule vollkommen entladen wird, es nur die Electricität der Polscheiben sey, die sich entladet, nicht aber die aus allen Paaren in diese Scheiben gesammelte Electricität. Die Verstärkung hat ihren Grund in der einem jeden Paare eigenthümlichen, durch die Zusammenstellung vermehrten, Vertheilung und in dem gemeinschaftlichen Streben aller nach Entladung, so wie ich es schon gezeigt habe.

Hieraus folgt auch, daß, wenn man mit einem empfindlichen Electrometer die Electricität der Säule untersucht, man sie in der Mitte im Gleichgewicht, gegen die Pole aber eine zunehmende Divergenz, von — E gegen den Zinkpol und von + E gegen den Silberpol, finden werde; und obgleich die Polscheibe nicht mehr freie Elect. als jede andere der nämlichen Säule hat, ist doch in ihr die Divergenz am größten, indem z. B. das + E des Silberpols, mit der vereinten Kraft aller Silberbelegungen, das Gleichgewicht sucht.

Wird die Säule vermittelst eines Metalldrahts entladen, der in eine feine Spitze ausläuft, so wird, wenn die Säule kürzlich errichtet und also die Vertheilung der Electricität bei stärkerer Oxydation am größten ist, ein Funke ausbrechen, sobald jene Spitze an die Polscheibe gebracht wird, und zwar bevor sie die Scheibe noch ganz erreicht, gerade wie bei Entladung der electrischen Flasche, weil + und — E in dieser wiewohl geringen Entfernung sich zusammen und ins Gleichgewicht begeben,

Am schönsten zeigt sich dies Phänomen zwischen zwei Spitzen, weil dann der Funke in größerer Entfernung überspringen kann, und der Vereinigungspunkt gerade in die Mitte zwischen beiden Spitzen fällt. Es versteht sich, daß man, um das electrische Phänomen rein zu haben, Spitzen aus einem unverbrennlichen Metall gebrauchen müsse. Läßt man dann noch ferner den Metalldraht mit den Polen in gänzlicher Berührung seyn, so fährt die Säule fort, sich durch den Draht völlig zu entladen, indem sich die beiden EE darin zu oE vereinigen. Entfernt man wiederum die Spitze, so zeigt sich zuweilen von neuem der Funke einer Entladung von Electricität, die sich angesammelt und hervorbricht, ehe die Spitze außerhalb des nähern Wirkungskreises der Polscheibe gelangt, wiewohl dieser Wirkungskreis so klein ist, daß er sich unmöglich messen läßt. — Man könnte dies einen Nachschlag nennen. Funke und Stoß sind aus leicht begreiflichen Ursachen weit schwächer, als die im ersten Entladungsmoment entstehenden, und dies Phänomen findet nur bei ungewöhnlich kräftig wirkenden Apparaten Statt.

Ist der entladende Metalldraht an irgend einer Stelle unterbrochen, und wird daselbst die Leitung durch eine Flüßigkeit unterhalten, wie in gewöhnlichen electrischen Gasentwickelungsapparaten, so entsteht zwar bei der ersten Entladung ein wiewohl schwächerer Funke, indem sich die angesammelten + und — E in der Entfernung vereinigen; allein nachdem der Draht mit der Polscheibe in gänzlicher Berührung ist, dauert die Entladung aus einem ganz andern Grunde fort. In der Flüßigkeit der Röhre vertheilt sich nun die electrische Materie; — E sammelt sich immerfort um den Draht des + Pols, und sättigt daselbst das von der Säule unablässig zuströmende + E; und so begiebt sich auch + E zum Draht des — Pols und sättigt dessen E. Auf diese Weise entsteht, durch Vertheilung der electrischen Materie der Flüßig-

keit, eine immer fortwährende Entladung der Säule; wie wenn man sich eine Säule denkt, deren Paare in einen geschlossenen Kreis zusammengestellt wären. Hier giebt es nun überall in den Flüßigkeiten Vertheilung der Electricität, und in den Metallen ihr Wiedereintreten ins Gleichgewicht. Dies ist die Entladung, der man den passenden Namen einer geschlossenen Kette gegeben hat.

Hiebei stellt sich zugleich ein zuvor ganz unbemerktes chemisches Phänomen ein. Denn nicht allein das Electricum wird hier vertheilt, sondern selbst die Bestandtheile der Flüßigkeit trennen sich und gerathen in einen Vertheilungszustand, wobei die chemischen Verwandtschaften der meisten aufgelösten Materien überwunden werden, und bestimmte Körperklassen jede die ihrige Electricität zum entgegengesetzten Poldrahte begleiten, woselbst sie, indem ihre Elect. gesättigt wird, sich, nach ihrer verschiedenen Auflöslichkeit in dem Flüßigen, aufgelöst um den Draht anhäufen, krystallisirt, gefällt oder in Gas verwandelt werden. Brennbare Körper, Alkalien und Erdarten begleiten die positive Electricität zum negativen Draht; Sauerstoff, Säuren und oxydirte Körper die negative zum positiven. (S. Versuche über die Wirkung der electrischen Säule auf Salze und auf verschiedene von deren Basen; von Hisinger und Berzelius, im N. a. Journal der Chemie, 1 B. 2 H.). — Wenn daher z. B. Wasser in einer Röhre durch die geschlossene Kette der Säule zerlegt, und dabei aus dem Draht des Zinkpols, der an sich — E hat, Wasserstoffgas entwickelt wird, so hat dies seinen Grund nicht in der unmittelbaren Wirkung des — E auf den Wasserstoff, sondern darin, daß, bei der Vertheilung des Electricum in der Flüßigkeit, der Wasserstoff das + E und der Sauerstoff das — E zum entgegengesetzten Poldraht begleiten, woselbst sie, indem

die sie begleitende Electricität gesättigt wird, in ihrer Aggregationsform, als Gas, abgeschieden werden. Das — E ist es also, wodurch Oxydation und Verwandlung in Säure, und das + E, wodurch Reduction und Bildung von Alkali bewirkt werden; gerade das Gegentheil dessen, was man bisher angenommen.

Es versteht sich von selbst, daß die Vertheilung der Electricität in der Flüßigkeit ihre Entstehung und Fortdauer durchaus von der freien Elect. der Poldrähte habe, und es daher gleichgültig sey, ob von diesen Drähten der des + Pols oxydirbar sey oder nicht und umgekehrt, indem die Electricität der Säule den geringen Widerstand überwindet, der eine umgekehrte Ordnung der Metalldrähte bei der Vertheilung der Electricität verursachen würde, wie wenn man sich z. B. eines silbernen + Drahts und eines eisernen — Drahts bedienen wollte. Daraus folgt ferner, daß wenn man zwischen den Polen der Säule eine Kette aus mehreren dergleichen Röhren aufhängen wollte, in jeder derselben eben eine solche Vertheilung der Elect. entstehen würde; und da diese Art von Entladung um so unvollkommener ist, in je mehreren Röhren die Säule, um die freie El. in ihren Polpaaren zu sättigen, jene Vertheilung zu bewirken hat, so muß in den Polen eine Portion Elect. unentladen zurückbleiben. Untersucht man daher mit dem Electrometer einen solchen Apparat (Fig. 4.), so wird man an der Röhrenkette eine von den Polen stetig abnehmende Divergenz, die in der Mitte verschwindet, gewahr werden. Daher kann auch das Electrometer bei einem Draht, der in dieser Kette nahe am + Pol Wasserstoffgas entwickelt, eine + Divergenz anzeigen, vermöge des + E, was der Pol nicht, durch wiederholte Vertheilung in den Flüßigkeiten der Röhren, zu sättigen vermag.

Wenn man neben eine wirksame Säule eine andere, aus nur einem Metall und Flüßigkeit, z. B. aus Kupfer,

Flüßigkeit, Kupfer, u. s. f. errichtete, hinstellt, so wird diese nicht electrisch werden; denn entweder findet hier gar keine Oxydation, oder auch auf beiden Seiten die Gleiche Statt. Verbindet man aber für einige Zeit die Pole dieser Säule mit den gegenseitigen der electrischen; so wird, aus dem nämlichen Grunde, wie in einer oder mehreren Röhren, in jeder Wasserschicht dieser Säule eine electrische Vertheilung entstehen, wodurch sich die wirkende Säule mehr oder minder vollkommen entladet. Indem man nun wieder die Verbindung zwischen beiden Säulen unterbricht, kann die vertheilte Electricität in der Flüßigkeit der vorher unwirksamen Säule nicht auf einmahl ihr Gleichgewicht wiederherstellen, sondern es wird hiezu eine, nach den Nebenumständen, kürzere oder längere Zeit erfordert, während welcher diese Säule die nämlichen, wiewohl schwächere, Entladungsphänomene, wie die selbstelectrische, zeigen muß (Ritters Ladungssäule).

Wie die Ladung der Säule durch Umkehrung der Paare oder durch Ausfließen der Flüßigkeit geschwächt werde, brauche ich hier gewiß nicht zu erklären.

Jeder, der sich mit electrischen Versuchen beschäftigt, wird gefunden haben, daß der Schlag einer electrischen Säule dem Schlag einer großen aber schwach geladenen electrischen Batterie vollkommen ähnlich sey; und im Entladungsmoment sehr großer electrischer Batterien, z. B. von 50 □ Fuß belegter Oberfläche, die aber nur bis zum nämlichen geringen Intensitätsgrad, wie die Säule, geladen sind, läßt sich alles das nachmachen, was im Entladungsmoment der Säule geschieht. Woher aber diese Uebereinstimmung, bei welcher die El. aus der kleinen Oberfläche der Polpaare einer gewöhnlichen Säule genau dieselben Wirkungen hervorbringt, wie die Elect., welche, bis zur nämlichen Intensität angesammelt, die mehrere tausend Mahl größere Oberfläche eines Nebenleiters einnahm? Dies muß nothwendig von den verschie-

denen Capacität der geladenen Körper für die Electricität herrühren, so daß, je weniger leitend ein Körper ist, desto weniger Elect. erforderlich sey, damit er zu einem bestimmten Ladungsgrade gebracht werde, und je weniger nichtleitend, desto größer das dazu erforderliche Quantum von Electricität. Die freie Elect. ist in dieser Rücksicht dem freien Wärmestoff ähnlich. Denn so wie verschiedene Körper bei der nämlichen Temperatur diesen Stoff in verschiedener Menge enthalten können, so können auch verschiedene Körper bei dem nämlichen Ladungsgrade (der nämlichen Intensität) eine verschiedene Menge Electricität im Vertheilungszustande enthalten. So wie man eine Capacität für den Wärmestoff hat, so kann man auch eine Capacität für vertheilte Electricität annehmen. Und der Grund jener Uebereinstimmung der Wirkung der Säule mit der von großen schwach geladenen Batterien wird darin zu suchen seyn, daß Halbleiter eine vielfach größere Capacität, als Nichtleiter, für vertheilte Electricität besitzen. Von dieser hat man jedoch die Capacität für Ladung zu unterscheiden, die sich immer umgekehrt wie erstere verhält. Daher kann ein Körper eine um so höhere Ladungsintensität annehmen, je mehr er nichtleitend ist.

Aus dem, was ich zur Erklärung der electrischen Phänomene der Säule bisher angeführt habe, wird man vielleicht nur die für die Erweckung der Electricität angegebene Ursache zum Gegenstand des Widersprechens nehmen, und an die Theorie des berühmten Volta erinnern, die gerade darin von der meinigen so hauptsächlich verschieden ist. Volta sagt nämlich, in den Metallen finde die Vertheilung der Electricität Statt, in der Flüßigkeit ihre Wiederherstellung ins Gleichgewicht. Ich dagegen habe zu beweisen gesucht, die Vertheilung geschehe in der Flüßigkeit, die Wiederherstellung

des Gleichgewichts durch die Metalle. Davy's Versuch, die Pole der electrischen Säule umzukehren, sie aus Zink, Auflösung von Hepar, Salpetersäure, Kupfer, Zink, u. s. f. zu errichten, so wie auch die Versuche mit Säulen aus zweien Flüßigkeiten und einem Metall, nebst allem, was die Anhänger Volta's dawider eingewandt, kennt man hinlänglich. Nur noch etwas werde ich hinzufügen. Man errichte eine Säule folgendermaßen: Zink, Pappe, in eine gekochte und völlig gesättigte Auflösung von salzsaurem Zink getaucht, Pappe, in Salpetersäure vom nämlichen eigenthümlichen Gewichte wie die Zinkauflösung getaucht, Kupfer, Zink, u. s. w. Die beiden Pappscheiben, die hier in gänzlicher Berührung sind, bilden also nur Eine Schicht von Flüßigkeit, und diese Säule ist daher, mit Rücksicht auf Volta's Theorie, in der nämlichen Verfassung, wie die auf gewöhnliche Art errichtete; allein der Kupferpol ist hier — Pol, und der Zinkpol + Pol, da die dem Kupfer zugekehrte Seite der Flüßigkeit das Metall oxydirt und — E erhält, die Zinkseite hingegen, woselbst das Metall nicht angegriffen wird, + E erhält. Dies zeigt, daß nur durch die Oxydation, nicht aber durch die Metalle, die Polarität der Säule bestimmt werde; und wenn die Anhänger Volta's dies Phänomen durch electrische Vertheilung zwischen einem Metall und einer der Flüßigkeiten erklären, so gilt bei dieser Erklärung ein Leiter der zweiten Klasse mehr als einer der ersten, was sich aber mit den Postulaten dieser Theorie durchaus nicht reimen läßt. — Errichte eine Säule aus Zink, in die obige Zinkauflösung getauchter Pappe, Kupfer, Zink, u. s. f. und bringe die Säule, in geschlossener Kette mit einem Apparate zur Wasserzersetzung, in reines Wasserstoff- oder Stickstoffgas unter eine Glocke. Im ersten Augenblick äußert dieselbe eine gewisse, jedoch geringe, Wirksamkeit, indem man bei der Errichtung das Eindringen

gen atmosphärischer Luft in die Flüßigkeit nicht durchaus hat verhindern können, wodurch dann eine geringe Oxydation, mit daraus herzuleitender Electricitätsvertheilung, Statt findet. Nach einer kleinen Weile aber hört alle Wirksamkeit auf. Hebt man nun die Glocke hinweg, so äußert sich letztere von neuem, sobald die Flüßigkeit der Pappe den Sauerstoff der Luft aufzunehmen angefangen hat; und wenn jetzt der Apparat unter die Glocke in atmosphärische Luft gestellt wird, so wird aus dieser, im Verhältniß wie die Wirksamkeit wiederkehrt, der Sauerstoff absorbirt, bis zuletzt beinah nur der Stickstoff übrig ist. Nimmt man die Säule aus einander, und läßt die dem Zink zugekehrte Seite der Pappe eine Weile der freien Luft ausgesetzt, so erhält die von neuem errichtete Säule eine große Wirksamkeit, die aber bald vermindert wird. Wie erklärt Volta's Theorie wohl dies? Die Zinkauflösung, mit oder ohne atmosphärische Luft, ist ja immer ein guter Leiter der zweiten Klasse: Und wie kann man den Einfluß der Oxydation hiebei im geringsten verkennen?

Dies sind nun die Hauptzüge der Theorie der Säule. Man sieht leicht ein, Verschiedenes bedürfe noch einer weitern Ausführung, wozu uns aber die Versuche noch fehlen; allein auf der andern Seite findet man auch, welch eine Menge von Experimenten, die in einer Zeit von 8 Jahren die chemischen und physikalischen Journale angefüllt, und von denen einige jedem Erklärungsversuche Trotz geboten haben, jetzt in wenige Hauptklassen von Phänomenen zusammenfalle, die sich nach dieser Theorie sehr einfach erklären lassen.

9.

Betrachtungen
über die
Geschichte der Chemie;
eine Vorlesung
von
H. C. Oerstedt *).

Es ist eine alte oft wiederholte Klage, daß keine Einigkeit im Reiche der Wissenschaften herrsche. Eben da, wo man einen ewigen Frieden, ein einträchtiges Bestreben nach Einem Ziele erwartete, da hat ein ununterbrochener Krieg, in beständig wechselnden Umwälzungen, seinen Sitz. Wem ist es unbekannt, wie viele Veranlassungen diese Uneinigkeit dem Furchtsamen zum Mißtrauen, dem Spötter zum Gelächter, dem Feinde der Wissenschaften zu Declamationen über die Ungewißheit des menschlichen Wissens gegeben hat.

*) Als ich vorigen Winter Vorlesungen über die Chemie, vor einem Auditorium, worin sich nicht wenig Kenner befanden, halten sollte, gab ich erst in zwei Vorlesungen eine allgemeine Uebersicht der neuesten Veränderungen in der Wissenschaft, und in einer dritten suchte ich einige Vorurtheile, welche sich mir entgegenstellen konnten, zu vernichten. Diese letzte Vorlesung schrieb ich nachher auf, um sie dem Publicum zu übergeben. Sie ist aus dem Dänischen Manuscript durch einen Andern übersetzt worden, ich muß also einige Aengstlichkeiten und Härten zu entschuldigen bitten. O.

Was ich in der letzten Vorlesung von dem Falle der antiphlogistischen Chemie gesagt habe, das muß wieder die nämliche Klage auf die Bahn bringen. Wir sollen nun wieder eine Theorie, die erst vor wenigen Jahren, beinahe mit dem Beifall der ganzen aufgeklärten Welt, aufgestellt wurde, und zwar nicht ohne einen harten Streit, worin die Gründe auf beiden Seiten oft gewogen und aufs neue geprüft wurden, verwerfen. Es war auch nicht in der Ideenwelt, wo die Vernunft sich vielleicht in ihrer eigenen unermeßlichen Tiefe könnte verirrt haben, daß dieser Streit geführt wurde, sondern in einem Kreise, wo alles auf den alten und sichern Probierstein der Erfahrung gebracht werden, wo daher alles eine desto größere Gewißheit erlangen konnte. Diese Theorie ist es, die fallen muß. Wie dieses Lehrgebäude fällt, so sind auch viele andere in jeder Wissenschaft gefallen, und haben oft ganz entgegengesetzten Platz machen müssen. Wo ist die Grenze dieser Umwechselungen? Ist es wahrscheinlich, daß wir jetzt die wahre Theorie besitzen, die gegen alle Angriffe der kommenden Zeiten unerschütterlich stehen wird? Wir haben keine größere Wahrscheinlichkeit dafür, als alle unsere Vorgänger für die Richtigkeit ihrer Ideen, die sie für eben so gewiß und wahr hielten, als wir die unsrigen halten. Wir müssen es also möglich finden, daß wir gleichfalls irren. Aus dieser Ursache haben viele erfahrene Männer alle Theorie verworfen, und darin nur ein ihrer Aufmerksamkeit unwürdiges Spiel gefunden. Sie fragen uns, ob es wahrscheinlich sey, ob es mehr als ein gutmüthiger Traum seyn könne, daß die Vernunft, welche durch die Versuche so vieler Jahrhunderte, durch das Grübeln so vieler großen Köpfe, nicht zur Einigkeit gekommen ist, noch dahin gelangen sollte. Folgen wir ihnen, so gäbe es nur eine Wahrheit, die Wirklichkeit, welche fest und stätig, unter so vielen Umwälzungen, uns umgeben hat, und die jeden Augenblick unsern Sinnen

neue Zeugnisse abzwingt. Die Theorien könnten uns vielleicht dazu dienen, unsere Kenntnisse in gewisse Klassen einzutheilen, wo wir sie leichter wieder finden können; sie könnten nützlich genug seyn, den Scharfsinn der Jugend, der in der practischen Laufbahn angewandt werden soll, zu üben; daß aber so viele Widersprüche irgend eine Einheit und Wahrheit enthalten, eine wirkliche Einsicht verschaffen sollten, das lasse sich auf keine Weise annehmen.

Mit Recht fügt eine edlere, obgleich schwächere, Natur eine sehr bekümmernde Betrachtung hinzu. Der ganze Werth des Menschen liegt in der Vernunft: hat die größte Anstrengung derselben nichts anders als ein Gaukelwerk hervorgebracht, so ist der Mensch das unvollkommenste und unglücklichste unter allen Thieren; denn sein Geschlecht hat die Vermögen, welche die Natur ihm zu seiner Erhaltung gegeben hatte, gemißbraucht, und durch diese sich von der Wirklichkeit, wovon er doch nur einen Theil ausmacht, loszureißen gesucht. Ein Aufstand, der in allen möglichen Richtungen ausgeführt, von der Natur aber mit ewiger Unruhe und unzähligen, den andern Thieren unbekannten, Schwachheiten bestraft ist. In einen unglücklichen Wirbel von Thorheiten werden sie alle hineingerissen; doppelt unglücklich aber ist derjenige, welcher es einsieht, denn er kann doch nicht widerstehen, er ist nur ein Glied von seinem ganzen Geschlechte, welches viele Jahrtausende daran gearbeitet hat, ihn von der Natur zu entfernen. Gesetzt, er fühlte auch Kraft genug, sich einer Seits derselben zu nähern, so müßte er sich doch auf der andern Seite davon losreißen. So eilet dann der Mensch mit zunehmender Geschwindigkeit seinem Untergange entgegen; und sollte dies auch das Schicksal des ganzen Erdballs seyn, worüber er sich verwildert zum Herrn gemacht hat, so ist er es doch nur, welcher unglücklich genug ist, es vorauszusehen.

Einen andern Weg geht der rasche Jüngling. Muthig zerhauet er den Knoten. Mit Recht, sagt er, führt Feigheit zur Verzweifelung. Wer hat Dich gelehrt, daß Du den größten Schatz, die Wahrheit, ohne Mühe gewinnen werdest. Pflegst Du denn die Stimmen zu zählen, um zu wissen, was richtig ist? Wirst Du dann nicht genöthiget, die Menge für unweise zu erklären? Trage dann auch diese Regel auf diejenigen über, welche sich für Gelehrte ausgeben. Hat es streitige Meinungen gegeben, so muß doch wohl eine davon die richtige gewesen seyn? Kannst Du Dich darüber verwundern, daß diese Meinungen gewechselt haben, da sie nicht alle mit gleichem Eifer, mit gleicher Kraft, mit gleicher Wahrheitsliebe, nach dem großen Ziele gestrebt haben? Mithin, ist die Wahrheit nicht gefunden worden, so kann sie ja noch gefunden werden, es ist ja noch eine ganze Ewigkeit zurück. Die Kraft, welche Dich losriß von dem, was Du die Wirklichkeit nennest, muß doch wohl stärker gewesen seyn, als diese Wirklichkeit selbst. Sie kann, sie wird uns einmal ins Reich der Wahrheit führen. Und selbst das Bestreben, dahin zu kommen, ist herrlich. Unsere Kräfte werden geübt, unser geistiges Leben wird erhalten, unser Gemüth beruhiget durch die erfreuliche Aussicht, daß unser ganzes Geschlecht zu einem Bessern fortschreite. Ist dies nicht Lohn genug für unsere geringe Arbeit.

So entstehet ein neuer Streit, indem wir nach Einigkeit trachten. Und gern folgten wir ihm, mit der frohen Aussicht einer kommenden Ruhe. Wir bemerken aber bald, daß er nur erst angefangen hat, die Bahn der Wissenschaften zu wandern. Er denkt sich nur als ein Vernunftwesen, und so hat er Recht; wirft er aber einmal einen Blick zurück auf seine Individualität und die sie begleitende Einschränkung, erinnert er sich der Schaar tiefdenkender Männer, welche geirret haben, faßt er einen

Augenblick, ermattet vom Kampfe des Lebens, den Gedanken: jene Männer fühlten sich eben so überzeugt als Du, und irreten; bist Du denn stärker, könntest Du vielleicht nicht auch, ohne Dein Wissen, in Irrthümer verwickelt seyn? Dann wird er bald, zwar nicht an der Vernunft, aber an sich selbst zweifeln. Diesen Zweifel muß er auf alle andere menschliche Individuen, folglich auf seine ganze Art ausdehnen, und wir sehen ihn nun auf dem nämlichen Punkte, von welchem die Verzweifelung ausgieng.

Aber ich sehe die verklärte Reihe der Helden in der Geschichte des menschlichen Geistes auf diese Verwirrung ruhig herabschauen. Sie sagen uns: Wir haben mehr Zeit und größere Kräfte aufgeopfert, als unsere Brüder, um die Tiefen der Natur und der Vernunft zu ergründen. Nur auf der Hälfte des Weges begegneten uns Dunkelheit und Zweifel: je tiefer wir eindrangen, desto mehr wurde uns Alles Licht und Einheit. Ein Jeder von uns hat von seinen Vorgängern gelernt, und ist der Lehrer seiner Nachfolger gewesen, nicht bloß durch das Sammeln einer größern Masse von Kenntnissen, sondern auch durch einen tiefern Blick in die Ordnung der Dinge. Und haben wir Euch nicht dadurch unsere Wahrhaftigkeit bekräftiget, daß wir Euch Gesetze überliefert haben, woraus Ihr vieles einsehen und berechnen könnt, was vorher kein Auge gesehen hatte. Ein Zeichen für Euern Unglauben. Lasset Euch nicht von dem Scheine der Uneinigkeit bethören. Das Zeitalter, das Land, der Karakter eines jeden Menschen, führte ihn in seiner eigenen Richtung, und gab seinen Werken ihr eigenthümliches Gepräge, wir alle aber werden durch ein geheimes Band vereiniget. Suchet ernsthaft in der Geschichte der Wissenschaften, und Ihr werdet da Ruhe finden, wo Ihr vorher nur Zweifel und Unruhe fandet.

Wir wollen dieser Stimme folgen; denn sie ist die Stimme der Wahrheit. Durch eine nähere Betrachtung dieses Streites, welcher unsere Unruhe verursachte, werden wir die reinste Harmonie, die völligste Ruhe und Gewißheit entdecken. In der That wäre es wohl ein des denkenden Menschen würdiger Gegenstand, jene innere Einheit in allen Wissenschaften aufzusuchen; aber hier würde eine Aufgabe von einem so großen Umfange uns zu weit von unserm Ziele entfernen. Wir müssen uns damit begnügen, den Gang der Entwickelung einer einzigen Wissenschaft, zu deren Erklärung diese Vorträge bestimmt sind, zu verfolgen.

So wie die Geschichte einer jeden Wissenschaft dem weniger aufmerksamen Auge nichts anders als ein Chaos von Widersprüchen, einen Waldstrom von streitenden Kräften darzubieten scheint, so auch die Geschichte der Chemie. Von der Zeit an, da man anfieng, die zerstreuten Erfahrungen, die den ersten Keim zu dieser Wissenschaft enthielten, zu einem Ganzen zu vereinigen, findet man einen beständigen Fortgang und Rückgang, aber kein ruhiges Fortschreiten. Erst verhüllte sie sich, im Mittelalter, in einen undurchdringlichen Schleier von Mysticism, und daß es in dieser Periode eben so viele verschiedene Meinungen geben mußte, als es Schwärmer gab, ist leicht zu begreifen. Das edelste Metall, welches die bildende Natur darbot, nachzumachen, ein allgemeines Auflösungsmittel ausfindig zu machen, dem menschlichen Geschlecht ein Heilmittel gegen alle Krankheiten zu verschaffen, waren damals die Probleme der Wissenschaft, die man auf ganz verschiedenen Wegen aufzulösen suchte. Doch waren sie beinahe alle darüber einig, daß es eine tiefliegende, dem uneingeweihten Auge verborgene, Aehnlichkeit auch zwischen den entferntesten Gegenständen in der Natur gäbe, daß diese nur durch eine besondere Gabe gefunden, und zur Ausführung der großen Zwecke,

die man sich vorgesetzt hatte, benutzt werden könnte. So suchte man die eingebildeten Karaktere der Planeten in den Metallen, und nach astrologischen Combinationen leitete man die chemischen Arbeiten. Man fand sich um desto leichter von der Richtigkeit dieser Vorstellungsart überzeugt, da man eben so viele Planeten als Metalle kannte. Was würden sie nun zur Vertheidigung ihrer Meinung sagen, wenn eine mehr gereinigte Astronomie ihnen zeigte, daß die Sonne kein Planet, der Mond nur ein Trabant sey, gleich vielen andern, welche wir mit dem bewaffneten Auge entdecken? Was würden sie denken, wenn sie durch eine kunstreichere Chemie beinahe dreißig Metalle unterscheiden lernten, und noch dazu die an Gewißheit gränzende Wahrscheinlichkeit sähen, daß noch sehr viele zu entdecken seyn? Doch, wer würde sich nun noch Mühe geben, Meinungen zu widerlegen, welche die ganze vernünftige Welt verwirft, obgleich sie in jenen dunkeln Zeiten Freunde unter den tiefsinnigsten Männern, Beschützer an den mächtigsten Fürsten fanden! Es muß uns genug seyn, im Gedächtnisse zu behalten, daß die Chemie ihnen nichts anders als die Hervorbringung der Metalle, ihre Naturkräfte nichts anders als mystische Karakter-Aehnlichkeit war. Dies, sage ich, ist hinreichend, zu zeigen, wie wenig sie unserer mehr umfassenden Chemie glich, in welchem Widerspruche sie mit unserer jetzigen Bemühung nach heller und durchschaulicher Wissenschaft stand. Ein Versuch, uns mit dem Gedanken zu trösten, daß jene große Periode eine nun glücklich überstandene Nacht, voll phantastischer Träume, war, kann uns aber nicht beruhigen. Haben jene so sehr tief irren können, wer bürgt uns dafür, daß wir nicht eben so sehr auf dem entgegengesetzten Wege irren, und, aus einem mißverstandenen Bestreben zu begreifen, das übersehen, was das Wesen in der ganzen unendlichen Natur, und ihr uns doch unbegreifliches Daseyn ausmacht? Oder dürfen wir wohl

aus historischen Gründen wagen, jene Periode als ein Nichts für uns anzusehen, zu einer Zeit, da viele der vorzüglichsten Köpfe manche Lehrsätze derselben wieder ans Licht ziehen?

Doch wir wollen unsere Augen von dieser Periode wegwenden. Sie war die Periode der Unverständlichkeit, warum sollten wir versuchen sie zu begreifen? Wir wollen uns nicht einmal mit der Gährungsperiode befassen, die zwischen jener und der neueren Zeit lag: daß diese eine Periode des Widerspruches und des Kampfes war, darüber können wir uns nicht verwundern. Wir wollen unsere ganze Aufmerksamkeit auf das Zeitalter richten, wo man die Ursachen der Naturbegebenheiten in begreifliche Naturkräfte setzte, und durch Experimente eine jede derselben in ihrer möglichsten Reinigkeit aufzufassen suchte. In dieser Periode erkennen doch alle einen und denselben Verstand für ihren Richter: man sollte also mehr Einigkeit bei ihnen erwarten; aber keine Erwartung kann weniger erfüllt werden. Aufzählen, wie in dieser Periode Meinungen entstanden und verschwanden, und wieder die herrschenden wurden, würde Materialien für ein großes Buch liefern, und müßte, wenn es auch in dem kurzen Umfange einer Vorlesung möglich wäre, die Aufmerksamkeit ermüden. Also hier nur einige Hauptsätze.

Man fing an, die chemischen Kenntnisse zu ordnen, und man dichtete einen Brennstoff, ein Phlogiston, welches in allen Körpern enthalten seyn sollte. Jeder brennbare Körper war also zusammengesetzt. Die Verbrennung war eine Zersetzung. Die Metalle waren aus einer Grunderde und Phlogiston zusammengesetzt. Die Körper, welche bei der Verbrennung eine Säure geben, mußten diese vereinigt mit dem Brennstoffe zu ihren Bestandtheilen haben. Man erklärte nach dieser Lehre eine jede sonderbare Erscheinung, und man glaubte in ihr den

Schlüssel zu der geheimen Werkstätte der Natur zu haben. Doch war man weit davon entfernt, über die Natur des Brennstoffs einig zu seyn, bald sollte er ein Schwefel, bald eine feine Erde, bald ein Theil vom Lichtstoffe seyn. Ja man gab ihm sogar zuletzt eine Eigenschaft, welche mit der allen übrigen Körpern zukommenden in Widerspruch stand, eine Kraft nämlich, welche die Schwere vernichtete.

Als man glaubte diese Lehre der Vollkommenheit nahe gebracht zu haben, so wurde sie von einer andern, ihr so entgegengesetzten, daß sie sogar ihren Namen von diesem Gegensatze bekam, umgestoßen. Indem die antiphlogistische Theorie das Daseyn des Brennstoffs läugnete, so veränderte sie die ganze alte Vorstellungart. Das Verbrennen war nun nicht mehr eine Decompôsition, sondern dagegen eine Composition, eine Verbindung mit dem Sauerstoffe. Dieser Grundstoff mußte in den Säuren enthalten seyn, und es lag im Wesen derselben, zusammengesetzt zu seyn, wogegen die Materie, welche bei der Verbrennung die Säure gab, einfach seyn könnte. Die Gründe für die Zusammensetzung der Metalle fielen nun weg, und sie wurden als Elemente betrachtet. Das Wasser, welches in jener Theorie ein Element war, wurde hier eine Zusammensetzung. Kurz, alles wurde umgekehrt, und kein Stein blieb auf dem andern in dem alten Gebäude.

Doch kaum war der Streit über diese beiden Systeme geendiget, so entstand ein neues, welches damit anfing, daß es läugnete, daß das Wasser ein Zusammengesetztes sey. Freilich ist diese Lehre noch nicht ausgeführt; so viel ist aber doch gewiß, daß ihr ganzes Bestreben darauf ausgehet, die antiphlogistische Lehre, welche so gut gegründet zu seyn schien, zu stürzen. Ja sie geht sogar noch weiter, indem sie ganz neue Gesichtspunkte für die ganze Chemie festzusetzen sucht, nach welchen nichts von dem,

was wir bis jetzt Zusammensetzungen und Trennungen nannten, als solche betrachtet werden sollen. Alles, was wir bisher von chemischer Verwandtschaft gelernt hatten, das, was die Phlogistiker und Antiphlogistiker noch mit einander gemein hatten, soll nun als nichtig betrachtet werden!

Wir wollen nun versuchen ein Licht in dieses Chaos zu bringen, das dem ersten Blicke nichts als ein rohes Gemisch von den Ueberbleibseln so vieler Zeitalter zeigt. Um Ihnen aber die Uebersicht zu erleichtern, werde ich den Gang in der Untersuchung, welche ich Ihnen vorzulegen gedenke, voraus bestimmen. Ich werde Ihnen nämlich erst zeigen, daß alle diejenigen, welche Einsicht in die Wissenschaft gehabt haben, nach welcher Theorie es auch gewesen sey, im Besitze einer großen und tief eindringenden Wahrheit gewesen sind. Es wird durch diese Untersuchung zugleich einleuchtend werden, daß der Gang dieser Wissenschaft eine wirkliche Entwickelung gewesen sey. Ich hoffe ferner Ihnen erweisen zu können, daß dieser Entwickelungs-Gang nothwendigen Gesetzen gefolgt sey. Eine genauere Betrachtung wird uns endlich von der Wohlthätigkeit dieser Gesetze überzeugen.

Ich fühle vollkommen, wie weitläuftig die Untersuchung ist, in welche ich Sie hineingeführt habe, gestehe auch gern, daß sie in dem kurzen Umfange eines mündlichen Vortrags mit keinem sonderlichen Grade von Vollständigkeit angestellt werden könne; ich glaube aber doch, die Hauptpunkte so berühren zu können, daß Jeder von Ihnen selbst eine ausführliche Anwendung davon machen könne.

Die mystische Tendenz des Mittelalters ist unserm jetzigen Streben nach vollendeter Klarheit so entgegengesetzt, daß es leicht unmöglich scheinen dürfte, daß beide zugleich an der Wahrheit Theil haben könnten. Ihren Gegensatz läugnen, würde gegen sonnenklare Wahrheit versto-

sen: es giebt aber doch keinen Gegensatz, worin nichts Gemeinschaftliches wäre. Vielleicht könnte der strengste Gegensatz aber seinen Grund in der Einseitigkeit beider Zeitalter haben, und sich hingegen in Vielem eine Uebereinstimmung zeigen, wo wir sie nicht geahndet hätten. Eine jede Bemühung nach Einsicht in die Natur gehet darauf aus, die getrennten Erscheinungen unter gemeinschaftliche Gesichtspunkte zu bringen, die Gesetze, nach welchen alles sich richten muß, zu entdecken, kurz, Einheit der Vernunft in die Natur zu bringen. Dieses Bestreben hatte wenigstens das mystische Zeitalter mit dem unsrigen gemein. Es ist natürlich, daß der erste Blick auf die Gegenstände nur auf die Oberfläche fällt, welche dem ungeübten Auge undurchdringlich scheinen und das Innere verbergen mußte. Desto größer war aber die Aufmerksamkeit auf das Aeußere, welches in unzähligen Gestalten zu ihnen redete. In diesen suchte man Uebereinstimmungen und Abweichungen, und man glaubte, aus ihnen die Geheimnisse der Natur zu lernen. Dieser Weg der Untersuchung kann ohne Zweifel leicht irre leiten; wir können aber doch nicht läugnen, daß hinter der äußern Aehnlichkeit eine innere verborgen liege, weil die nämliche Form immer von der nämlichen Kraft hervorgebracht werden muß, wenn keine fremde Kräfte die Wirkungen stören. Daß auf diesem Wege die Spitzfindigkeit die lächerlichsten Mißgeburten ausbrüten könne, ist offenbar; daß aber ein genialischer Blick gleichfalls da die größten Entdeckungen machen könne, ist nicht weniger gewiß. Man vergesse nur nie, daß das, was die Oberfläche der einzelnen Gegenstände ist, zu dem Innersten im Universum gehöre. Einige Beispiele werden dem, was ich hier vorgetragen habe, mehr Licht geben. Sie verglichen die Metalle mit den Planeten. Dieses scheint beim ersten Anblicke bloß Schwärmerei zu seyn: betrachten wir aber die Sache genauer, so finden wir doch eine

Wahrheit, die darin zum Grunde lag. Die Metalle machen die eigentliche Masse der Erde aus, und es ist nicht unwahrscheinlich, daß alle Erdarten Metallkalke sind. So wie nicht nur alle Planeten nach einerlei Gesetzen sich um die Sonne, sondern auch alle Trabanten um ihren Hauptplaneten, bewegen, so ist es auch natürlich, daß alle Erdkugeln, und wiederum ihre Nebenplaneten in Verhältniß zu ihnen, auf gleiche Weise entwickelt sind. Ist es aber nicht wahrscheinlich, daß die nämlichen Gesetze, nach welchen die Planeten im Sonnensysteme entwickelt worden sind, in der Entwickelung der einzelnen Theile der Erdkugeln geherrscht haben? Wenn dieses angenommen werden könnte, so würde jeder Planet den ihm entsprechenden Grundstoff im Schooße der Erde finden, und die Uebereinstimmung mit den Planeten wäre nun keine Schwärmerei. Fügen wir noch hinzu, daß wir in den neuern Zeiten zu der Einsicht gelangt sind, daß die Metalle nach bestimmten Gesetzen auf der Erde vertheilt sind, so gewinnt dieser Gedanke noch mehr an Wahrscheinlichkeit. Endlich verdient auch bemerkt zu werden, daß das Gold, welches nach der Meinung jener Zeit die Sonne der Metalle war, eben auch am meisten um den Aequator herum gelagert ist, und zugleich in allen Proben am vollkommsten seine metallische Natur erhält.

Ich hoffe, daß Sie glauben werden, ich sey weit davon entfernt, die praktische Anwendung jener astrologischen Metallenlehre zu vertheidigen. Ja, was noch mehr ist: ich gestehe, daß wir noch nicht im Stande sind, mit allen unsern größern Kenntnissen, eine solche Vergleichung zwischen den Metallen und den Himmelskörpern zu entwerfen; aber die Grundidee ist doch kaum zu verachten. Die Einwendung, daß der Unterschied zwischen der uns jetzt bekannten Anzahl von Metallen und Planeten so groß sey, kann leicht beantwortet werden; denn, warum können nicht gewisse Metalle, die besonders andere zu be-

gleiten pflegen, als ihre Trabanten betrachtet werden? Warum könnten viele von ihnen nicht mit Planeten verglichen werden. Ich habe wohl nicht nöthig Sie davor zu warnen, bey der Anwendung dieser Sätze nicht gar zu sehr ins Einzelne zu gehen, da die Sache zuverlässig noch nicht reif genug dazu ist. Es muß uns genug seyn, gesehen zu haben, daß in den damaligen Irrthümern doch etwas Wahres lag.

Aber selbst ohne Rücksicht auf dieses hat jenes Zeitalter sich um die Wissenschaft verdient gemacht. Nicht der vielen einzelnen Entdeckungen zu gedenken, welche wir demselben verdanken, gab es uns auch verschiedene zusammenhängende Reihen verwandter Stoffe, z. B. die Mineralsäuren und Alkalien. Die Verkalkung der Metalle, und die verschiedenen dazu gebräuchlichen Verfahrungsarten, wie auch der Zuwachs der Metalle an Gewicht durch die Verkalkung, sind gleichfalls Entdeckungen der Chemiker jener Zeit. Selbst zu der chemischen Kenntniß von der Luft lieferten sie einige Beiträge dadurch, daß sie zeigten, daß es einige Luftarten gäbe, die von derjenigen, welche unsere ganze Erde umgiebt, verschieden wären.

Wir sehen demnach, daß das mystische Zeitalter nicht ohne Plan und ohne Frucht gehandelt habe. Von dem phlogistischen können wir noch leichter eine solche Ueberzeugung bekommen. Es ist freilich wahr, daß der Stifter und die Anhänger dieser Theorie Alles aus einem angenommenen Grundstoffe erklärten, welchen sie nicht erweisen konnten. Aber dessen ungeachtet sind ihre Ideen von der Natur nicht so ganz unrichtig. Der Gedanke, daß das Verbrennen gleichsam der Mittelpunkt aller chemischen Wirkungen sey, verräth einen ungemein tiefen Blick in die Natur; denn es war, um einen solchen Gedanken zu fassen, nicht genug, den Ausbruch des Feuers und den herrlichen Glanz der Flamme seiner Aufmerk-

samkeit würdig zu finden; man mußte auch sehen, daß die Natur oft die nämlichen Wirkungen, wie die Verbrennung, durch andere Mittel als das Feuer hervorbrachte, und man mußte finden, daß doch eine gemeinschaftliche Kraft in allen diesen äußerlich verschiedenen Wirkungen wäre. Es gehört ein nicht wenig scharfsehender und kühner Geist dazu, Verbrennung da zu finden, wo keine Flamme, oft nicht einmal einige Wärme ihr Daseyn verkündiget hatte. Und sogar mitten in einem flüssigen Körper eine Verbrennung zu sehen, eine bestimmte Aehnlichkeit zwischen dem Athemzuge und der Flamme zu finden: dazu wird gewiß eine Vorbereitung von Jahrhunderten erfordert.

Nach einem so großen, und doch tief eindringenden, Blicke konnte man erst die Körper nach ihrer Brennbarkeit in eine Reihe ordnen; denn man wußte nun, was Brennbarkeit sey. Für diese Reihe konnte man das Naturgesetz bestimmen, daß das mehr brennbare das weniger brennbare, und schon verbrannte in seinen ersten Zustand zurückführen könne. Man sah auch, daß ein Körper in eben dem Grade von seiner Brennbarkeit verlor, als er mehr verbrannt wurde, und so wurde das eben so große und weit umfassende, als an sich selbst leicht begreifliche Gesetz bestimmt, daß Brennbarkeit und Verbrennung einander entgegengesetzt sind; oder mit andern Worten, daß Verbrennung und Reduction zwei entgegengesetzte Processe sind, die durch die ganze Natur gehen. So große Ideen, die Frucht hundertjähriger Bemühungen, werden in so wenige Worte eingeschlossen. Wer aber die Natur kennt, der weiß, was diese wenige Worte bedeuten. Ich wünsche, daß Sie sich davon eine deutliche Vorstellung bilden mögen. Wer weiß nicht, welche Rolle die Metalle in der Geschichte des menschlichen Geschlechts spielen. Sie spielen eine nicht weniger wichtige Rolle in der Geschichte der Erde. Sie sind ver-

mischt in den Steinen und Krystallen, sie durchsetzen Berge, sie bilden die Grundlage in ungeheuern Massen, und überall zeigen sie sich in den abwechselndsten Gestalten. Doch umfaßt jene Verbrennungstheorie sie mit einer beinahe uneingeschränkten Allgemeinheit. Wem ist es nicht einleuchtend, daß der Umlauf des Blutes zu den Haupttriebfedern in der lebendigen Natur gehöre? Wer weiß nicht, daß der Athemzug eins von den Elementen ist in jener großen Wirkungskette? Aber hat die phlogistische Lehre sich nicht derselben bemächtiget? Doch wozu viele Beispiele. Keiner von Ihnen ist ganz unbekannt mit der phlogistischen Lehre; Sie werden sie daher selbst im Ueberfluß finden.

Daß Stahl und dessen Nachfolger ein gemeinschaftliches Princip in allen brennbaren Materien annahmen, deswegen wird gewiß keiner von uns ihm Vorwürfe machen. Die Antiphlogistiker selbst nehmen ja ein solches an, indem sie allen brennbaren Körpern eine chemische Anziehung an den Sauerstoff beilegen. Der Irrthum der Phlogistiker kann also nur darin bestehen, daß sie einen materiellen Grund der Verbrennung annahmen, worin sie sicher irreten. Man muß aber das Gepräge ihres Zeitalters, die Anhänglichkeit an das Materielle bedenken, wovon der kleinste Theil von unsern jetzigen Chemikern sich losgerissen hat. Phlogiston blieb doch nur eine Ziffer, ein x, womit sie den unbekannten Grund der Verbrennung bezeichneten. Haben sie auch diesem Zeichen etwas beigefügt, wodurch die Reinigkeit desselben verloren ging, so müssen wir doch gestehen, daß man innerhalb eines gewissen Kreises richtig damit rechnen konnte. — Uebrigens sind wir weit entfernt die Brennstofflehre für die Vollendung der Wissenschaft anzusehen. Wir glauben uns nur berechtiget, zu behaupten, daß darin ein richtiger und großer Blick, eine Beschauung eines großen Naturgesetzes, lag. Aber die reine Klarheit eben dieser

Be-

Beschauung wird durch jede willkührliche Voraussetzung verdunkelt. Es giebt immer einen gewissen Punkt, wo eine solche wesentlich eingreift, und von diesem aus werden Irrthümer über alles Uebrige verbreitet. So auch in der phlogistischen Lehre. Die Hypothese machte sie blind gegen das, was die Natur ihnen zeigte. Daher übersah man die eigentliche Wirkung der Luft bei der Verbrennung. Lavoisier war es vorbehalten, diese zu entdecken, und ein neues System zu gründen, welches für neuer ausgegeben wurde, als es in der That war; denn die Grundidee des alten ward auch der Grund des neuen, und konnte unmöglich verworfen werden; daß aber die Verbrennung eine Zusammensetzung und keine Trennung sey, daß jeder Körper bei der Verbrennung Sauerstoff aufnähme, daß dieser Stoff einen gemeinschaftlichen Bestandtheil vieler Säuren ausmacht, gehört zu den Eigenthümlichkeiten des antiphlogistischen Systems. Erst durch diese Entdeckungen wird der Naturforscher in den Stand gesetzt, nicht bloß überhaupt, sondern mit der größten Bestimmtheit die Producte der mannigfaltigen Wirkungen, welche wir nun in die Klasse der Verbrennungen reihen müssen, voraus anzugeben und zu berechnen. Die antiphlogistische Lehre ward doch erst durch die Entdeckung der Bestandtheile des Wassers vollendet. Daß man im Wasser die brennbarste aller Substanzen in Verbindung mit dem, was die Bedingung aller Verbrennung ist, findet, ist eine Entdeckung, an deren Wichtigkeit Niemand zweifeln kann, der einen Augenblick die mannigfaltigen Körper, welche entweder die Elemente des Wassers getheilt aufnehmen, um sie zu vereinigen, oder vereinigt, um sie zu trennen, ins Gedächtniß zurückruft. Welch' eine unzählige Menge bietet sich dann nicht unserm Blicke dar!

Sie sehen leicht ein, daß das antiphlogistische System, Trotz seinem Namen, doch eine Fortsetzung von dem

phlogistischen sey. Daß sie einander entgegengesetzt sind, beweiset nichts dagegen; denn Sie haben selbst gesehen, daß es nur in einem Punkte und nicht in allen war. Wir fanden daher leicht den Uebergang von dem einen zu dem andern. Das System, welches aus den neuesten Erfahrungen entspringt, geht einen Weg, der von dem der letzt erwähnten noch mehr verschieden ist. Es zieht sogar seinen Ursprung aus der Untersuchung einer ganz andern Sphäre. Es war von den Untersuchungen über die Electricität, daß ein neues Licht über die Chemie verbreitet werden sollte. Die Kraft, welche man eine Zeit lang in geriebenem Bernstein gefunden hatte, wurde nach und nach in vielen andern Körpern bemerkt, und endlich gelangte man zu der Einsicht, daß alle Körper in der Natur sie besitzen müßten. Die Grundgesetze dieser Kraft waren durch Franklin's tiefen Blick gefunden. Beinahe alle alte Werkzeuge zur Untersuchung der Electricität wurden nun verbessert, und eine Menge neue erfunden, da man durch feste Grundsätze geleitet wurde. Es glückte nun, da Electricität zu entdecken, wo man sie vorher kaum geahndet hatte, und endlich fand man auf verschiedenen Wegen, daß sogar die Körper, wenn sie einander berühren, diese Kraft erwecken. Dankbar erinnern wir in dieser Rücksicht uns an Volta's Verdienste. Man hat zugleich gefunden, daß die Berührung der Körper die chemischen Kräfte derselben veränderte, und Ritter's vorwärts schauender Blick sah schon in diesen Erfahrungen den Zusammenhang zwischen Electricität und Chemie. Volta ging noch weiter, und fand, daß eine Verbindung mehrerer Glieder eine vermehrte Wirkung gäbe, und nun erkannte man allgemein in der Electricität ein chemisches Wirkungsmittel. Obgleich die Mehresten fortfuhren, es nur einseitig als ein chemisches Wirkungsmittel, nicht als eine Aeußerung einer allgemeinen Naturkraft zu betrachten, so ließen doch nicht alle

ihrem Blick von einem kleinen Namen begränzen. Ritter zeigte nun, daß die chemischen Veränderungen des Wassers auf einer electrischen Kraftvertheilung beruhen, und gab dadurch der ganzen Lehre von der Zusammensetzung des Wassers einen andern Gesichtspunkt. Aber nicht nur die Lehre von der Zusammensetzung des Wassers, sondern auch die ganze chemische Theorie bekam durch diese Veränderung eine neue Wendung. Durch verschiedene Entdeckungen, deren Vollendung wir Ritter verdanken, hat es sich gezeigt, daß alle Körper, zufolge ihres Vermögens, Electricität hervorzubringen, eine Reihe ausmachen. Das erste Glied in dieser Reihe bringt positive Electricität in wechselseitiger Wirkung mit allen andern Körpern hervor, das zweite bekommt zwar negative Electricität mit dem ersten, aber positive mit allen den übrigen; und so weiter bis zum letzten, welches negative Electricität mit allen andern bekommt. Unter den Körpern, welche, im Ganzen genommen, unter den nämlichen Bedingungen stehen, findet man, daß diese Reihe mit der der Brennbarkeit parallel gehet, so daß die positiveren zugleich die Brennbareren, die negativeren hingegen die weniger Brennbaren sind. Diese Uebereinstimmung der Brennbarkeit mit dem Streben nach dem positiven Zustande, wird noch mehr durch die Entdeckung bestätiget, daß die guten Leiter eine Ladung durch die Berührungselectricität annehmen, und dadurch in dem Grade mehr brennbar werden können, in welchem sie positiver werden, und in dem Grade weniger brennbar werden, in welchem sie negativer werden. Die sogenannte Decomposition des Wassers ist eine solche Ladung, wobei nur der Umstand merkwürdig ist, daß die hervorgebrachten Ungleichheiten so groß sind, und sich unsern Augen so kenntlich zeigen. Der positive Pol des Wassers ist der Wasserstoff, der negative Pol desselben der Sauerstoff. Beide vereinigt, heben wieder die einander entgegenge-

setzten Kräfte auf, und bilden Wasser. Das Wasser ist von allen Körpern der, worin das größte Gleichgewicht von allen Kräften Statt findet, der Wasserstoff ist unter allen Körpern der brennbarste, der Sauerstoff der am wenigsten brennbare, und selbst die Bedingung aller Verbrennung.

Nun entstehet also eine neue Verbrennungstheorie für uns. Die Verbrennung des Wasserstoffes ist nur eine Vereinigung zwischen dem Positiven desselben, und dem Negativen des Sauerstoffes. Die Flamme ist eigentlich ein ununterbrochen erneuerter, electrischer Funke. Oder richtiger gesagt, Licht und Wärme werden hervorgebracht, weil diese Wirkungen die nämlichen Elementaractionen haben als die Electricität. Was aber von der Verbrennung des Wasserstoffs gilt, das gilt von jeder Verbrennung; da jeder brennbare Körper durch sein Positives brennbar ist und brennt, wenn dieses mit dem Negativen verbunden wird. Wir nehmen auf diese Weise mit den Phlogistikern einen innern Verbrennungsgrund, mit den Antiphlogistikern einen äußern an, wir weichen aber von ihnen ab, indem wir nicht annehmen, daß diese materiell sind.

Sie müssen nothwendig hiebei fühlen, daß unsere ganze Vorstellungsart eine wesentliche Veränderung leidet. Vorher nahmen wir da überall wirkliche Verbindungen und Trennungen an, wo zwei verschiedene Körper zu Einem vereinigt wurden, nun aber nehmen wir dagegen an, daß eine Kraftvertheilung sie beide gleich mache. Dieses gilt nicht nur von der Verbrennung, sondern auch von der wechselseitigen Wirkung zwischen den Säuren und Alkalien. Wir werden nämlich, in dem Laufe dieser Vorlesungen wahrnehmen, daß auch Acidität und Alkalität auf einer gewissen Daseynsform der öfter genannten zwei Grundkräfte beruhen, und daß also die mannigfaltigen Naturbegebenheiten, welche die Che-

miker zu den Neutralisationen rechnen, auch als Indifferenzirungen betrachtet werden können.

Es kann, unter allen diesen Betrachtungen Ihrer Aufmerksamkeit nicht entgangen seyn, daß der Gesichtspunkt für alle Naturbegebenheiten, zwar verändert ist, daß aber doch der Zusammenhang, den man einmal zwischen großen Reihen von Naturbegebenheiten gefunden hatte, eben nicht zerrissen werde, um einen andern zu bilden. Daß die Brennbarkeit nicht bloß darin bestehe, unter gewissen Umständen Flamme zu geben, daß die Verbrennung ihren Gegensatz in einem andern Processe habe, den wir Reduction nennen, daß zur Verbrennung eine wechselseitige Wirkung zwischen dem Sauerstoffe und dem brennbaren Körper gehöre, daß das Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff, so wie diese wiederum in Wasser verwandelt werden können, bleiben immerhin Entdeckungen von der größten Wichtigkeit, die wir alle benutzen, die wir aber zugleich unter die Nothwendigkeit eines höhern Gesetzes bringen.

Das Schwierigste in unserm Unternehmen, nämlich eine ewige Wahrheit in den vielen Widersprüchen, welche die Geschichte der Wissenschaft dem ungeübten Auge darbietet, aufzuweisen, ist nun, wie ich hoffe, so weit ausgeführt, als die eingeschränkte Zeit es erlaubt. Daß der Gang der Wissenschaft eine Entwickelung und ein wirkliches Fortschreiten gewesen sey, liegt deutlich genug in der nämlichen Untersuchung vor Augen. Doch werde ich in dieser Rücksicht noch einige Betrachtungen hinzufügen.

Nicht bloß in Rücksicht der Vollkommenheit der Theorie, sondern auch in Rücksicht auf den Umfang, hat die Wissenschaft nach und nach gewonnen. In dem mittleren Zeitalter kannte man keine andere Chemie als die der Metalle, und das ist sehr natürlich, da diese Körper, nach den mannigfaltigsten Abwechselungen ihrer Gestalten am leichtesten in ihre alte Form zurückkommen, so

daß man am ersten eine zusammenhängende Erfahrung von ihnen bekommen konnte.

Die phlogistische Theorie umfaßte schon eine weit größere Menge von Gegenständen, innerhalb ihrer Gränzen: wie die Gährung, das Athemholen, das Feuer u. s. w. Obgleich die Chemie des Mittelalters alle diese Gegenstände berührt hat, so hat sie doch nie sie mit ihrer eigentlichen Masse assimilirt. — Die antiphlogistische Theorie hat zwar nicht einen merklich größern Umfang als die phlogistische, es läßt sich aber doch nicht läugnen, daß erst sie die Lehre von den Luftarten als einen ihrer Grundbestandtheile aufgenommen habe. Die dynamische Theorie erweitert hingegen den Umkreis der Chemie weit über die alten Gränzen. Die Electricität, der Magnetismus, der Galvanismus gehören nun auch mit zur Chemie, da es sich zeigt, daß eben dieselben Grundkräfte, welche diese Wirkungen hervorbringen, unter einer andern Form die chemischen hervorbringen. Wir haben gefunden, daß die Electricität, besonders in der Form, worunter sie in dem Galvanismus vorkommt, im Stande sey, die Extreme von allen sinnlichen Empfindungen hervorzubringen; in dem Organe des Geschmacks Acidität und Alkalität, im Organe des Geruchs einen ähnlichen Gegensatz, im Auge die zwei äußersten prismatischen Farben, im Ohre höhere und tiefere Töne, für das Gefühl die Abwechselung der Wärme, und Erweiterung oder Zusammenziehung, in den Nerven veränderte Incitabilität. Die nämlichen Wirkungen werden von den verschiedenen Materien in Verhältniß zu der Grundkraft, die darin herrscht, hervorgebracht. Man kann also hiedurch die Lehre von den Empfindungen der Sinne mit in die Experimentalphysik ziehen. Selbst in die Organisation der Erdkugel, und die Verbindung derselben mit andern Weltkörpern, vermögen wir durch die Fackel der Chemie Licht zu bringen. Nur hier ein Paar Beispiele, den auf-

führlichern Beweis kann nur das Folgende liefern. Der Erdball ist, so wie jeder andere Weltkörper, ein großer Magnet. Die zwei Pole des Magnetes sind von ungleicher Brennbarkeit, von ungleicher Wärmetendenz. Müssen demnach nicht auch die Pole dieser Weltkörper es gleichfalls seyn? Die magnetischen Kräfte nehmen nach dem nämlichen Gesetze ab, wie die Schwere. Die Weltkörper können also eben so gut durch jene, als durch diese auf einander wirken, und dadurch eben so merkwürdige Veränderungen in der Witterung, in Pflanzen, in Thieren hervorbringen, als diejenigen, welche der eine Weltkörper durch ihre Anziehungskraft in den Bewegungen des andern hervorbringt. Ich hoffe, daß Sie diese Beispiele schon ihrer Aufmerksamkeit würdig finden werden. In den ausführlichern Vorlesungen wird es Ihnen deutlich werden, daß die Chemie einst ihrer Seits eben so weit in die Astronomie eingreifen werde, als die Mechanik bisher gethan hat. Alsdann wird man genöthiget werden, die äußere Bewegung als ein Product der innern Kräfte zu betrachten, und die ganze Naturwissenschaft wird sich in eine Kosmogenie endigen. Sie werden noch mehr von dieser Hoffnung hingerissen werden, wenn ich Ihnen die große Ritter'sche Entdeckung dargestellt haben werde, daß es in jeder Naturoperation bestimmte, periodische Abwechselungen, sowohl im Kleinen, als im Großen gebe: eine Entdeckung, die uns lehren wird, manchen Seherblick in die verflossene Zeit und die noch verhüllte Zukunft zu werfen.

So sehr hat die Chemie ihren Umfang erweitert, sie hat nicht weniger an innerem Zusammenhange und Festigkeit gewonnen. Die so genannten chemischen Verwandtschaften oder Anziehungen, diese qualitates occultae, worauf die Verbrennung, so wie alle chemische Wirkungen beruheten, lösen sich nun in Kräfte auf, welche wir durch Versuche in ein freies Spiel zu setzen, und

sie dadurch kennen zu lernen, vermögen. Der Gegensatz zwischen dem Verbrennungs- und Reductionsprocesse wird nun auf diese Weise auch weit faßlicher, indem wir sehen, daß sie auf einem Uebergewichte zweier einander entgegengesetzten Kräfte beruhen. Das, was wir vorher Neutralisation nannten, ist uns nun kein Geheimniß mehr, da wir wissen, daß sie auf dem Gleichgewichte eben dieser entgegengesetzten Kräfte beruht, nur unter einer andern Form. Aber das, was besonders der Chemie eine größere Festigkeit und Vollendung verspricht, ist dieses, daß alles Fragen nach Elementen aufhöret. Dieses ist von der größten Wichtigkeit. So lange die Chemie nur die Lehre von den Bestandtheilen der Körper war, so konnte man nicht anders als nach den letzten von diesen, nämlich nach denjenigen, welche selbst keine Bestandtheile haben, den Grundbestandtheilen, Elementen, fragen. Wann aber kann man dann wissen, daß man die Grundbestandtheile erreicht habe, welche zu zertrennen der Kunst künftiger Zeiten nie gelingen werde? Oder, wie würde man sich wohl davon überzeugen, daß man wirklich sie alle vollständig aufgerechnet hätte? Beruhet hingegen alles auf gewissen Grundkräften, und den Formen, worin diese sich äußern, so muß man das Princip dieser Formen finden und zeigen können, welche und wie viele möglich sind, etwa nach dem Muster, das Schelling uns gegeben hat, dadurch, daß er sie nach den drei Dimensionen im Raume darstellt.

Ich fühle, daß ich eher Ihr Mißtrauen zu befürchten habe, indem ich Ihnen so viel von den neueren Fortschritten verspreche, als Mangel an Aufmerksamkeit, weil der Gegenstand zu geringfügig scheinen möchte. Ich hoffe aber, Sie werden nicht aus dem Gesichte verlieren, daß jede große Epoche in der Geschichte mit Entdeckungen bezeichnet gewesen ist, die dem von der Neuheit geblendeten Auge alle ältere zu verschlingen schienen. Ich darf

wohl auch voraussetzen, es werde Ihrer Aufmerksamkeit nicht entgangen seyn, daß die Fortschritte der Wissenschaft immer mit zunehmender Geschwindigkeit geschehen müssen, wenn keine Unterbrechung von außen Statt findet; denn wer weiß nicht, daß mit jeder neuen Entdeckung die Mittel, andere zu machen, vermehrt werden, daß mit dem Steigen der Wissenschaft die Anzahl der Beförderer derselben zunehme, und dadurch ihr Eifer erhöhet werde? Bedürfte diese Behauptung von dem Wachsthume der Wissenschaft noch einer Aufklärung, so würde sie leicht in einer ganz oberflächlichen Uebersicht der Geschichte der Wissenschaft gefunden werden können. Ihr erster Gegenstand waren die schwersten, härtesten, unveränderlichsten aller Körper, so zu sagen, die materiellste Materie. Die phlogistische Theorie hielt sich noch an die feste Masse, doch setzte sie einen feinen Stoff voraus, wovon Viele glaubten, daß er unsern Sinnen unmerklich wäre.

Die antiphlogistische Theorie, welche mit Recht die pneumatische genannt wird, hatte am meisten die Untersuchung der Luftarten zum Gegenstande, weswegen sie mit vieler Bestimmtheit noch unwägbare Stoffe annahm, und sogar die Bewegungsgesetze einiger derselben bestimmte. Nach der dynamischen endlich ist die Materie nur ein Product von Grundkräften, deren Gesetze sie zu entdecken strebt. Also hat die Wissenschaft von dieser Seite die äußerste Gränze erreicht, wohin Erfahrungsuntersuchungen zu dringen vermögen.

Sie erlauben mir noch, ehe ich diese Materie verlasse, eine Vergleichung zwischen der Geschichte der Chemie und der Astronomie. Ein Jeder weiß, daß man vor Copernicus sich die Bewegung der Weltkörper so vorstellte, wie sie einem Beschauer auf der Erde vorkommt. Diesem gelang es hingegen, den Beschauern des Himmels zu zeigen, daß sie sich bisher von einem Scheine hätten

bethören lassen, und daß das nur zum Umkreise gehörte, was sie für den Mittelpunkt gehalten hatten. Dessen ungeachtet hatte ihre Arbeit doch Dauer. Nicht nur ihre Beobachtungen wurden von den Nachfolgern benutzt, sondern auch die Form, in welcher sie sie überliefert hatten, konnte man mit Recht behalten, und man schuf daraus die sphärische Astronomie. Durch diese Einleitung, wodurch der menschliche Geist zu einiger Einsicht in das wahre Gebäude der Welt geführt war, muß noch jeder einzelne Wißbegierige sich den Weg zu Urania's Heiligthum bahnen. Es scheint mir, daß die Chemie einen ähnlichen Gang genommen habe. So lange man die chemische Wechselwirkung für die Verbindung oder Trennung der Bestandtheile annahm, so lange hielt man sich an den Schein, gleich den Beschauern des Himmels vor Copernicus. Aber diese Ueberschauung der Oberfläche ist nothwendig, ehe wir ins Innere eindringen können. Die Vorzeit hat uns also eine Elementarchemie geliefert, welche wir treulich benuzen wollen, um durch Hülfe derselben in eine höhere Chemie einzudringen.

Ich hoffe, daß diese wenigen Betrachtungen hinreichend seyn werden, um Sie zu überzeugen, daß die Veränderungen der Chemie nicht in einem Bestreben ohne Zweck zwischen zwei entgegengesetzten Punkten bestanden haben; sondern, daß die Geschichte derselben eine wahre Entwickelung von dem ersten Keime an bis zu einer völligen Organisation sey, welche jeden Tag noch neue Zweige hervorschießt, und nie aufhören wird, neue Früchte zu tragen, so lange die Natur, worin ihre Wurzel gepflanzt ist, unerschöpflich ihr neue Nahrungssäfte zuführt.

Daß dieser Gang der Entwickelung nicht zufällig war, sondern nach nothwendigen Gesetzen vor sich ging, das liegt eigentlich schon in dem nun zurückgelegten Theile unserer Untersuchung. Ich kann mich daher in der Entwickelung dieses Gegenstandes um so viel kürzer fassen.

Es liegt gänzlich in der Natur der Sache, daß eine Kenntniß immer den Keim zu der andern enthält, daß dieses für den Philosophen hinreichend seyn muß, einen nach nothwendigen Gesetzen vor sich gehenden Entwickelungs-Gang anzunehmen; aber, da wir hier eben den durch eine unbestimmte Erfahrung veranlaßten Zweifeln entgegnen wollen, so müssen wir die Theile derselben unter einem schärfern Blick vereinigen, um eine vollendetere Erfahrung die schreckenden Träume der unreifen vernichten zu lassen.

Die Chemie ist auf dem Grunde der Erfahrung aufgewachsen. Unzählige chemische Erscheinungen umringten den Menschen unter so mannigfaltigen Formen, daß selbst das schärfste Auge nicht gleich den innern Zusammenhang derselben entdecken konnte. Man fing an, die Aehnlichkeit zwischen einigen von diesen Erscheinungen, zwischen gewissen Körpern, die vieles mit einander gemein hatten, zu finden. Aber alle die chemischen Naturbegebenheiten, so verschieden sie, wie die Salzauflösung, Gährung, Verbrennung, das Verkalken der Metalle, das Athemholen von einander sind, unter einen Gesichtspunkt zu vereinigen: das ist nur nach unzähligen Erfahrungen, welche nur eine Reihe von Jahrhunderten zu sammeln vermochte, möglich. Man mußte natürlich zuerst in den Körpern, welche durch chemische Kräfte am wenigsten zerstört wurden, bestimmte Gesetze entdecken. Diese Eigenschaft haben die Metalle. Sie verändern zwar ihre Form durch diejenigen Wirkungsmittel, welche mit mehr oder weniger Heftigkeit eine Verbrennung bewirken können; sie können aber auch sehr leicht ihren alten Glanz und Zusammenhang wieder erhalten, und aufs neue aus ihrer Asche hervorkommen. Es ist daher natürlich, daß die erste Spur einer chemischen Theorie sich durch die Metalle entwickelte. Metalle, und besonders das edelste unter allen, hervorzubringen, mußte damals

das große Problem der Chemie seyn. Ein radikales Auflösungsmittel zu finden, ein Auflösungsmittel, das diese sonst unzerstörbaren Körper in ihre Grundbestandtheile auflösen konnte, mußte nothwendig in der genauesten Verbindung damit stehen. Hätte man dieses Problem wirklich aufgelöset, so hätte man die geheimsten Kräfte der Natur in freies Spiel gesetzt, und man hätte also auch das Mittel wider alle Krankheiten in Händen. Man muß gestehen, daß sie herrlich einsahen, zu welchem Ziele ihre Bemühungen führen müßten, wenn sie eine Vollendung erreichen sollten, und man kann nicht umhin, den scharfen Blick, welcher so genau die absolute Gränze der Bahn sah, und die Geistesstärke, mit welcher man sich ein so entferntes Ziel festsetzte, zu bewundern.

Wenn man gleich nicht zu einem philosophisch klaren Bewußtseyn alles dessen gelangte, was zu dem großen Ziele, das man dieser Wissenschaft gesetzt hatte, erfordert wurde, nämlich die ganze übrige Natur zu kennen, so fühlte man doch die Nothwendigkeit, unzählige nicht metallische Materien mit in die Untersuchung zu ziehen. Man legte auf diese Weise nach und nach den Grund zur Erweiterung der Chemie, und endigte mit der Einsicht, daß die Verbindungen und Trennungen aller Körper Gegenstände der nämlichen Wissenschaft wären, als die der Metalle. Vorzüglich mußte man sich mehr und mehr bemühen, die Gesetze zu entdecken, nach welchen die Metalle unter gewissen Umständen ihren Glanz und ihre metallische Natur verlieren, unter andern sie wieder annehmen; das ist; man mußte endlich in den Versuchen mit den Metallen einen Theil der Verbrennungstheorie finden. Auf diesem Wege war es auch, daß die phlogistische Theorie, von deren Verdiensten ich Ihnen, wie ich glaube eine klare Vorstellung gegeben habe, wirklich gefunden wurde.

Um einen Unterschied zwischen verschiedenen Luftarten zu machen, wird noch mehr erfordert als zwei Metalle oder andere feste Körper zu unterscheiden; denn durch das Auge können wir keine Ungleichheit zwischen ihnen finden, auch nicht durchs Gefühl, sogar selten durch den Geruch. Man konnte sie also nicht unmittelbar durch die Sinne, sondern nur dadurch unterscheiden, daß man ihre Verhältnisse zu andern Körpern bemerkte. Außerdem wurde noch vieles Andere zu ihrer Behandlung erfordert, besonders setzten das Wägen und Messen, außer vielen Kenntnissen, auch die feinsten Werkzeuge voraus. Eine vollständige Kenntniß von den Luftarten konnte daher nur die Frucht einer längern Untersuchung seyn, und nicht in den frühern Perioden vorkommen. Aber die ganze antiphlogistische Theorie ist ja auf die Lehre von den Luftarten gegründet, sie konnte daher nicht ohne diese entdeckt, oder doch systematisch ausgeführt und vollendet werden, eben so wenig als sie ausbleiben konnte, wenn man die Luftarten richtig kannte.

Je mannigfaltiger die Körper sind, welche wir kennen, desto kunstreicher verstehen wir die Naturbegebenheiten nachzuahmen, desto mehr lernen wir sie auf eine Einheit zurück zu führen, desto weniger lassen wir uns mit dem bloßen Scheine begnügen. Ins Innerste der Körper hineinzudringen, die einfachsten Naturkräfte zu entdecken, muß daher ein Werk des reifesten Alters der Wissenschaft seyn. Zwar siehet der Mensch schon, sobald er das Auge öffnet, hie und da freie Aeußerungen der innersten Kräfte der Natur, aber sie stehen vor ihm als Wunder da, von der ganzen übrigen Natur getrennt. Thales konnte zwar in geriebenem Bernstein die Electricität sehen, er konnte aber nicht daraus den Schluß ziehen, daß es eine allgemeine Naturkraft wäre. Er mußte sie als eine Kraft betrachten, die dieser Materie eigen wäre, da die meisten Körper sie ohne eine sorgfälti-

gere Untersuchung, dadurch, daß sie in gewisse Umstände versetzt werden, deren Natur damals nicht bekannt war, nicht äußern. Sobald man anfing mit mehr Eifer die experimentale Untersuchungskunst zu treiben, so fand man dieselbe Kraft in vielen andern Körpern wieder, doch gab es aber eine ganze große Klasse von Körpern, worin sie nicht gefunden wurde, und die daher für ganz unelectrisch gehalten wurden. Nun entdeckte man, daß einige Körper schneller die Electricität durch sich hindurch wirken lassen als andere, und daß also ein Körper viele Electricität hervorbringen könne, ohne es merken zu lassen, weil er sie nicht behält. Man erfand also nun die Kunst, durch gute Leiter die Electricität aufzunehmen, durch schlechte den Gang derselben zu hemmen, und man lernte bald die electrische Wirkung bis zu einem bisher unerhörten Grade zu verstärken. Erst nach diesem allen wurde es möglich für Franklin's Genie, gründlich zu zeigen, daß die verschiednen Arten von Electricität sich zu einander verhielten, wie entgegengesetzte Kräfte. Man konnte nun die electrischen Wirkungen berechnen, und so ward es Volta möglich, durch eine Kette von Schlüssen, das Werkzeug zu entdecken, welches die schwachen Electricitäten so vielfach verstärkt darstellt, daß man da Electricität entdecken, ja selbst ihre Größe messen konnte, wo man sie vorher nicht geahndet hatte. Erst dann war man im Stande, mit vollendeter Bestimmtheit zu zeigen, daß Körper durch Berührung Electricität geben, und daß in dieser Hervorbringung bestimmte Gesetze herrschen. Hierauf gründete sich die Verstärkung der Berührungselectricität, und hierauf der Uebergang von der materialistischen Chemie zu der dynamischen.

Sie werden sicher nicht von mir verlangen, daß ich auf diese Weise von allen den vielfachen Anfangspunkten unserer Wissenschaft ausgehen, und alle die Wege, die endlich in einem Punkte zusammenstoßen, durchlaufen

sollte. Ein solches Unternehmen würde uns hier zu weit führen. Ich sehe aber eine sehr natürliche Einwendung voraus, und dieser muß ich begegnen. Ich behaupte, daß ein jeder Schritt in dem Gange der Wissenschaft von dem vorhergehenden nothwendig gemacht worden sey, und selbst einen folgenden nothwendig mache. Obgleich Sie vielleicht darin mit mir einig seyn werden, daß dies der natürliche Gang der Sache sey, so könnten Sie doch zugleich einwenden, daß von diesem Gange sehr beträchtliche Abweichungen geschehen könnten, indem die Speculation vor der Erfahrung voraus eilen, das Genie durch Hülfe schwächerer Spuren das entdecken könnte, wozu man sonst hundertjährige Erfahrungen gebrauchte. Eben so wäre es ja möglich, daß ein Zufall uns eher Naturbegebenheiten vor die Augen bringen könnte, die wir auf gewöhnlichem Wege erst nach vielen Jahrhunderten entdeckt hätten. Sie könnten mir die Entdeckung des Galvanismus anführen, welche geradezu auf einem Zufall beruhete. Ich antworte hierauf, daß, so interessant auch die Entdeckung des Galvani seyn mag, so wenig würde sie doch in einer frühern Periode in die Chemie eingegriffen haben. Hätte man damals nicht die Electricität gekannt, hätte man nicht gewußt, die Metalle nach ihrer Brennbarkeit zu ordnen, welches viele chemische Einsichten voraussetzt, so würde Galvani's Entdeckung, wenn sie auch gemacht worden wäre, doch nur als ein einsames Wunder da gestanden haben, ohne eine Umwälzung in der Wissenschaft bewirkt zu haben. Hätte Volta nicht schon damals entdeckt, wie man schwache Electricitätsgrade kenntlich machen könnte, so hätte man kaum einmal darthun können, daß in der Electricität und dem Galvanism die nämliche Grundkraft wäre. Kurz, der Galvanismus hätte wohl entdeckt seyn können, er hätte aber als ein unerklärbares Wunder unter andern Sonderbarkeiten gestanden, so wie der thierische Magnetismus zum Theil

noch stehet. Gesetzt auch, daß ein Mann von großem Genie eine solche Entdeckung ergriffe, sie durch alle die schwachen Spuren verfolgte, worin das schärfere Auge den Zusammenhang derselben mit dem Ganzen sehen könnte, so würde er doch in die allgemeine Gedankenmasse nicht eingreifen. Man sieht z. B. sehr deutlich in Ritter's frühern Schriften, daß er selbst vor der Entdeckung der electrischen Säule daran dachte, eine neue Chemie aus galvanischen Elementen zu schaffen, er würde aber ohne Zweifel große Hindernisse gefunden haben, wenn nicht jene Entdeckung ihm die Arbeit erleichtert hätte, und wenn er auch, wie ich glaube, sein vorgesetztes Werk vollendet hätte, so würde es, gegründet auf so feine Experimente, nur höchstens ein Paar ausgezeichnete Geister gewonnen haben, ohne eine große in den Gang der Wissenschaft eingreifende Wirkung zu haben. Wir sehen davon einen auffallenden Beweis in der ältern Geschichte der Chemie. Hatte nicht Mayow, hundert Jahre früher als Lavoisier, die pneumatische Theorie entdeckt, und dafür Beweise geführt, die uns nun überaus klar scheinen? Hatte er nicht seine Entdeckungen in einer Sprache beschrieben, die von der ganzen gelehrten Welt gelesen werden konnte? Und wurde dessenungeachtet seine Theorie nicht vergessen, bis man, nach Lavoisier, sie wieder aus dem Staube der Bibliotheken aufgrub? Es bleibt eine ewige, herrliche Wahrheit, daß das Genie, in den heiligen Stunden der Begeisterung, weit über den engen Gesichtskreis des Zeitalters hinaussehen kann; es ist aber eben so gewiß, daß je höher es über seinen Zeitgenossen steht, desto schwieriger es für dasselbe sey, sie zu sich hinauf zu ziehen.

Sie sehen leicht, daß ich weit entfernt bin, den Einfluß des Genies auf ein Zeitalter oder auf ein Land läugnen zu wollen; ich behaupte aber nur, daß es nicht auf das Ganze wirken kann, ohne daß es das Glied hervorbringt,

stringt, das sich zu dem letzten, in der schon zusammenhangenden Kette paßt. Es war daher eben so unmöglich, daß Mayow's Zeitalter die pneumatische Theorie annehmen konnte, als es Lavoisier's Zeitalter unmöglich war, sie nicht, entweder durch ihn, oder durch einen andern Mann von hellem Kopfe, zu erfinden. Ein Genie, das weit über das aufgestellte Ziel hinausgehet, kann zwar ein Wunder seines Zeitalters, eine Bewunderung der Nachwelt seyn, es spielt aber keine wichtige Rolle in der Geschichte des menschlichen Geistes. Daher fürchte ich sehr, daß Winterl nicht tief in sein Zeitalter eingreifen werde. Sein Genie hat er durch den großen Blick und den innern Zusammenhang in seinem System an den Tag gelegt. Er wird auch da Einfluß haben, wo er so genialisch in die galvanischen Entdeckungen eingriff, ehe die Säule entdeckt wurde, und durch das Glück, welwelches er darin gehabt hat, daß Berthollet, nach ihm, manches seinen Entdeckungen Aehnliches gefunden hat. Er würde aber eine wichtigere Epoche gemacht haben, wenn er eine einzige Reihe von den Versuchen über Andronia mit der Deutlichkeit eines Lavoisier's ausgeführt hätte, als nun, da alle vor dem ungeheuern Koloß, den sein Genie hervorgebracht hat, zurückgescheucht werden. Sie müssen aber hier wieder auf eine neue Gesetzmäßigkeit aufmerksam werden. Es ist nämlich einleuchtend, daß Winterl nie ein so großes System hervorgebracht haben könnte, wenn er sich ins größte Detail hätte einlassen wollen. Es kommt auch nicht auf einen Mann, sondern auf das Zeitalter an, ob sein großes Werk die erwünschte Prüfung und Läuterung finden werde.

Wenn es noch eines Beispiels von der Gesetzmäßigkeit im Fortschreiten der Wissenschaft bedürfte, so würde ich Ihnen das anführen, daß Newton und Leibniz beide zu einer Zeit die Differenzial- und Integralrechnung

erfanden. Die Lehre von der Bewegung war zu der Vollkommenheit gelangt, daß diese Rechnungsart, die so vorzüglich dazu dienlich ist, den innern Mechanismus derselben auszudrucken, entdeckt werden mußte; die Philosophie forderte eine unendliche Entfaltung der Zeit und des Raumes, die Mathematik hatte sich in endlichen Formeln erschöpft, und nun wurden auf einmal zwei ausgezeichnete Männer angetrieben, nach einem und demselben Ziele zu streben.

Aber indem wir uns freueten und dabei tröstetend, daß wir in der Wissenschaft eine ewige Wahrheit, in der Entwickelung derselben ein unverbrüchliches Gesetz gefunden hätten, so stießen wir doch auf ein sonderbares Ueberschreiten von einem Irrthume zu einem andern entgegengesetzten, und hierin fanden wir eine Quelle zum Streit, welchen man hätte vermeiden können, wenn man gleich den wahren Punkt des Gleichgewichts getroffen hätte. Dieses scheint zwar bei dem ersten Anblicke eine Ausnahme von dem Fortschreiten zu seyn, welches wir als Gesetz für die Entwickelung des menschlichen Geistes aufstellen zu können glaubten; aber näher betrachtet, würde dieses nur dann eine Einwendung gegen uns seyn, wenn wir annähmen, daß diese Entwickelung in einer geraden Linie geschehen wäre. Wir haben dagegen nur angenommen, daß eine Entwickelung Statt findet, und es einer genauern Untersuchung überlassen, unter welcher Form diese vorgieng. Es liegt gänzlich in der Natur des menschlichen Geistes, in abwechselnden Erweiterungen und Zusammenziehungen zu wirken. Dies hier tiefer zu begründen, würde uns über unsere Gränzen führen; wir wollen es daher damit begnügen lassen, dieses Gesetz durch Erfahrungen anschaulich zu machen. Die Wirksamkeit unsers Geistes theilt sich in zwei Verrichtungen: zu schaffen, und zu bilden. Diese können nicht gänzlich von einander getrennt seyn, selten sind sie aber doch so zusammenge-

schmolzen, daß nicht entweder die hervorbringende Kraft oder das ordnende Denken darin die Uebermacht hätte. Ein jeder braucht sich nur dessen zu erinnern, was zu verschiedenen Zeiten in ihm selbst vorgegangen ist. Keinem, der zu denken gewohnt ist, kann es entgangen seyn, daß zuweilen Ideen so mächtig aus seiner innern schöpferischen Kraft entsprungen sind; daß er sich in eine selige Beschauung derselben verlor, weit entfernt, zu versuchen, sie unter bestimmte Formen zu bringen. Zwar hatten die Ideen schon in ihrem Ursprunge eine Form, und oft die vortrefflichste; oft aber hatte doch auch etwas Einschränkendes von der Individualität sich eingeschlichen, welches die reine Klarheit der Bilder zerstörte; noch öfter hatte der Strom der Begeisterung sich über alle Gränzen verbreitet. In ruhigen Stunden tritt nun der ordnende Verstand in seine völlige Wirksamkeit, schneidet weg, ordnet, verbindet, und stellt endlich das hervorgebrachte Geschöpf in seiner reinen himmlischen Gestalt dar. Daher ist das Leben, selbst bei den genievollesten Männern, zwischen Begeisterung und Nachdenken getheilt, ohne deren Vereinigung nie das Vollendete hervorkäme. Die Stunden der Hervorbringung nenne ich nun die erweiternden, die des Verstandes die einschränkenden; und ähnliche Perioden giebt es, wie ich glaube, in der Geschichte der Wissenschaft. Es giebt Zeiten, die reich an Erfindungen sind, wo eine Schaar von großen Köpfen, gleichsam als wäre es verabredet, hervorkommen, und alle Wissenschaften mit großen Entdeckungen anfüllen. In großen Massen werden sie von den hellern Köpfen des Zeitalters aufgenommen, während die mehr eingeschränkten sich denselben widersetzen. Nun tritt wieder eine ruhigere Periode ein, da die großen Ideen der ersteren geläutert, geordnet und bestimmt werden. Diese Bemühung dient anfänglich zur Organisation des angefangenen Geschöpfes; endlich aber geht die Bestimmtheit so weit,

daß sie alles Leben tödtet, und die Wissenschaft zu einer Versteinerung umwandeln würde, wenn dann nicht wieder aufs neue Genien entständen, die wiederum das ausgelöschte Feuer anzündeten; und es scheint, als wenn es der Schreck vor diesem allgemeinen Tode wäre, der am kräftigsten die schlummernde Schöpferkraft weckte. So gehet die ganze Geschichte hindurch eine schaffende und eine ordnende, oder eine erweiternde und einschränkende Kraft, deren Gesetz es ohne Zweifel ist, daß die eine abnehmen muß, so wie die andere zunimmt. Sie können daher nicht anders als in einem beständigen Kampfe seyn, und durch ihre gewaltigen Zusammenstöße in Krieg verwickelt werden. — Dieser könnte zwar bei dem ersten Anblick dem Fortgange des menschlichen Geistes gefährlich scheinen; bestehet aber nicht unser eigenes körperliches Leben durch einen Kampf zweier entgegengesetzten Kräfte? Kann das geistige Leben sich in seiner endlichen Gestalt wohl auf eine andere Weise äußern? Es ist ein Gesetz der materiellen Natur, daß eine der entgegengesetzten Kräfte immer die andere erweckt; so auch in der geistigen Natur. Jeder Zweifel, jeder Widerspruch gegen die Wahrheit erweckt eine Vertheidigung, und setzt sie in ein helleres Licht. Selbst die Kräfte, welche von dem eingeschränkten Haufen angewendet werden, um das Fortschreiten der Wissenschaft zu verhindern, dienen nur dazu, die Kräfte, welche sie vertheidigen sollen, zu einem desto höhern Grade zu erheben. Es ist also nicht bloß der Kampf, der zwischen den großen Geistern verschiedener Zeiten bestehet, selbst die geringen Bemühungen der Bösen sind Glieder der großen Kette. Nur müssen wir ihnen selbst überlassen, die Wahl zu vertheidigen, wodurch sie eine so schlechte Rolle übernommen haben.

So viel ist gewiß, daß nichts geschickter ist, einen Geist zu bilden, der einer großen Entwickelung fähig ist, als unter großen wissenschaftlichen Umwälzungen zu le-

ben, und daran Theil zu nehmen. Ich möchte daher Jedem, dem die Zeit nicht diesen Vortheil darböte, rathen, sich diesen durch Kunst zu verschaffen, ich meine, durch das Lesen von Schriften aus Zeitaltern, worin die Wissenschaften große Veränderungen erlitten haben. Schriften von den am meisten entgegengesetzten Systemen zu lesen, und aus diesen die darin verborgene Wahrheit hervorzuziehen, sich Fragen nach entgegengesetzten Systemen beantworten, sich die Haupttheorien eines Systems in das andere übertragen, ist eine Uebung, die den Studirenden nicht genug empfohlen werden kann. Die möglichst größte Unabhängigkeit von der Einschränkung des Zeitalters würde sicher der Lohn dieser Arbeit seyn.

Durch ein solches Studium der Geschichte seiner eigenen Wissenschaft, erwirbt man sich eine Einsicht in die Entwickelung des ganzen menschlichen Geistes. Es ist nicht bloß die Chemie, es ist das ganze menschliche Wissen, welches immer, obgleich mit ungleicher Deutlichkeit, ins Wesen der Dinge eingegriffen, das sich unter einem immer erneuerten Kampfe beständig entwickelt hat, welcher sich doch in eine vollkommene Harmonie auflösete. Und es ist nicht bloß die Wissenschaft, nicht bloß die menschliche Natur, sondern es ist die ganze Natur, die sich nach diesen Gesetzen entwickelt. Man würde eine ganze Naturwissenschaft, und eine ganze Geschichte liefern, wenn man dieses in seinem ganzen Umfange zeigen wollte. Ich muß mich daher hier, so wie in dem Vorhergehenden, mit der simpeln Darstellung einer einzelnen Anschauung begnügen. Die Entwickelung der Erde scheint mir dazu die angemessenste zu seyn. Wir sind im Stande ins Dunkel hineinzudringen, das die Geschichte unsers Erdballs verhüllt, indem wir in seinen Schooß hineindringen, und die tiefern Schichten mit den ältern und neuern vergleichen. Wir lernen durch die Untersuchung dieser Schichten und der versteinerten, oder der entform-

ten Geschöpfe, die darin gefunden werden, daß der Erdball mit ungeheuern erzeugenden Kräften, aber in wenig bestimmten Richtungen angefangen habe. Durch abwechselnde Erweiterungen und Zusammenziehungen hat er nach und nach seine frühern Geschöpfe getödtet und begraben, um der gegenwärtigen Kette der Geschöpfe, mit dem Menschen an der Spitze, Platz zu machen. Es ist einem jeden uneingenommenen Naturbetrachter deutlich, daß die zeugenden und bildenden Kräfte abgewechselt haben, doch mit einem beständig zunehmenden Uebergewichte der bildenden, und daß die Erde erst nach vielen Kämpfen den Entwickelungspunkt erreicht hat; worauf sie gegenwärtig steht. Kurz die Entwickelung der Erde war eben so wie die des menschlichen Geistes.

Diese Uebereinstimmung zwischen Natur und Geist ist wohl schwerlich zufällig. Je weiter wir vorwärts schreiten, desto vollkommener werden Sie sie finden, und desto leichter werden Sie mit mir annehmen, daß beide Naturen Keime einer gemeinschaftlichen Wurzel sind. Ich hoffe wenigstens hiedurch viele von ihnen auf einen reichen Stoff zum weitern Nachdenken, aufmerksam gemacht zu haben. Sie werden leicht einsehen, daß diese Winke nicht ohne Zusammenhang mit unserm Gegenstande sind. Wir haben einen Blick in eine höhere Physik geworfen, worin die Entwickelung der Wissenschaft, nebst allen scheinbaren Widersprüchen derselben, selbst zur Naturlehre gehört. Sie zeigt uns, daß alles in dem großen Ganzen aus einer gemeinschaftlichen Wurzel hervorgewachsen sey, und zu einem gemeinschaftlichen Leben entwickelt werden solle. Aber, wo etwas seyn, wirken und wachsen soll, da müssen die Kräfte aus dem reinen Gleichgewichte getreten seyn und Kampf muß angefangen haben. Eine Kraft muß gesiegt haben, aber nur auf eine gewisse Zeit. Eine andere muß darauf das Uebergewicht bekommen haben, aber auch diese hat weichen müssen,

wenn sie ihr Product hervorgebracht hatte und drohete, weiter zu gehen, und das Uebrige zu zerstören. Während alles in dem großen Ganzen so bis zum letzten Gliede zwischen Haß und Liebe abwechselt, während der Forscher selbst an diesem Wechsel Theil nehmen muß, indem seine eigenen menschlichen Leidenschaften selbst durch die äußere Einwirkung der Natur in Bewegung gesetzt werden, so kann er doch, wenn er nur sein Auge auf die feste Einheit richtet, in diesem Wirbel eine Sicherheit und Ruhe, ja ich wage es zu sagen, eine Seligkeit behalten, die keine Macht in der Welt zu vernichten vermag.

10.

Ueber Berthollet's Theorie der chemischen Verwandtschaft.

von

H. F. Link,

Professor zu Rostock.

Wer die Geschichte der Lehre von der chemischen Verwandtschaft schreiben wollte, müßte sorgfältig die Wahlanziehung von dem Streben nach chemischer Verbindung überhaupt unterscheiden. In der Theorie sah man nur auf die letzte, in der Erklärung der Erscheinungen nahm man die erste zu Hülfe. Erst durch Bergmann, welcher die Wahlanziehung an die Spitze aller chemischen Erscheinungen stellte, und durch Berthollet, welcher sie ganz und gar läugnete, ist dieser Unterschied sorgfältiger als vorher beobachtet worden. Ehe ich von der letzten Theorie rede, erlaube ich mir ein Paar Bemerkungen aus der Geschichte dieser Lehren.

Man hat sich bemüht, den Erfinder des Worts Verwandtschaft in ältern Schriften zu finden; eine überflüßige Bemühung, wie es mir scheint. Denn chemische Verbindung lernte man schon früh kennen, und das Streben zur Vereinigung wurde von den Alchymisten

durch so viele bildliche Ausdrücke dargestellt, daß es kein Wunder wäre, wenn darunter das Wort Verwandtschaft vorkäme. Auch nicht bloß Alchymisten, sondern andere Naturforscher sahen früh das Bestreben der Körper ein, sich einander zu nähern und sich zu verbinden; sie drückten dieses auf eine mannigfaltige Weise aus. Es ist also eine ganz unbedeutende Frage, wer sich zuerst des Worts Verwandtschaft für chemische Erscheinungen bedient habe.

Erklärungen nach den Gesetzen der Wahlanziehung trifft man schon früh, besonders in den alchymistischen Schriften an. Wo sie zuerst vorkommen, weiß ich nicht; Beispiele könnte ich davon manche geben. Wenn Glauber erklären will, warum sich Spießglanz aus der Auflösung in Kali durch Kohle wiederum herstellen lasse, so sagt er: Der Salpeter (das Kali) greife den Sulphur der Kohle lieber an und lasse dafür den angegriffenen fallen (Opera chymica Frankf. 1658. S. 232.). Ein Beispiel, welches ich nicht mühsam gesucht, sondern zufällig gefunden habe. Aber diese Erklärungsart war zwischen andern, welche von der Aehnlichkeit mit organischen Körpern hergenommen waren, so versteckt, daß man auch hierauf in einer Geschichte dieser Lehre nicht viel würde rechnen können.

Bekanntlich brachte Geoffroy zuerst die chemischen Zerlegungen in eine Tabelle, und richtete dadurch die Aufmerksamkeit auf diesen Gegenstand. Sein Verdienst in der glücklichen Zusammenstellung dieser Erscheinungen zu einer Uebersicht ist groß, und soll hier nicht geschmälert werden. Sonst war Geoffroy ein Cartesianer, und leistete nichts für die Theorie der Chemie, noch weniger kann man ihn für den Erfinder von der Theorie der chemischen Verwandschaft halten. Auch bediente er sich nicht einmal des Ausdrucks Verwandtschaft, sondern immer des Ausdrucks rapport. Das Verdienst, die Lehre von der chemischen Verwandtschaft an die Spitze

der Chemie gestellt, sie von der allgemeinen Anziehung abgeleitet, und selbst die Wahlanziehung genau angegeben zu haben, kommt einem Manne zu, welchen man bei dieser Gelegenheit ganz vergessen hat. Es ist Senac. Sein Nouveau Cours de Chymie suivant les principes de Neuton et de Stahl, à Par. 1723. 12., bleibt in dieser Rücksicht sehr merkwürdig. Der Einfluß dieses nachher berühmten Arztes auf die Pariser Schule war unstreitig der Grund, daß diese Lehre sich erhielt, bis sie an Macquer einen Vertheidiger fand, welcher sie von 1749. an bis zu den Zeiten der neuern Chemie lehrte und verbreitete. In Deutschland achtete man darauf nicht; unsere berühmtesten Chemisten im Anfange und in der Mitte des vorigen Jahrhunderts: Pott, Cartheuser, Vogel, Spielmann erwähnten ihrer kaum, oder wohl gar mit Verachtung. Gellert bereicherte diese Lehre mit wichtigen Zusätzen; Rüdiger's Anleitung zur reinen und überhaupt angewandten Chemie blieb lange das einzige Handbuch, worin sie aus einander gesetzt wurde. Erst Wenzel, Weigel, Erxleben und Bergmanns Ruf gründeten ihr Ansehen in Deutschland. Bergmann war der Lehrer für Europa; in einigen Rücksichten ein Linnee für die Chemie.

Die Darstellung seiner Lehre von der Wahlanziehung hat nicht die Genauigkeit und Bestimmtheit, welche man erwarten könnte. Er behauptet bloß: 1) es gebe verschiedene Stufen der Anziehung; 2) wenn zu einer Verbindung a + b ein anderer Körper c komme, welcher a stärker anziehe, als a von b gezogen werde, so trenne sich b von a, und dieses verbinde sich mit c; 3) wenn a stärker mit c als mit b verwandt sey, so finde dieses in allen Fällen Statt, und nie vermöge b umgekehrt a aus der Verbindung a + c zu scheiden. Er bemühte sich besonders die angegebenen Fälle einer solchen reciproken Verwandtschaft zu erklären und zur Regel zurückzuführen. Viele

wichtige Fragen bleiben übrig, worauf Bergmann nicht antwortete. Wenn nämlich ein Körper d zu a + b gesetzt wird, der zwar zu a eine Verwandtschaft hat, doch eine geringere, als a zu b, was wirkt er auf a + b? Ist seine Wirkung Null, oder geht eine Veränderung in a + b vor. Ferner die umgekehrte Frage. Wenn c nun a von a + b trennt, wird die Anziehung von b zu a auch sogleich Null? Hat die Menge der angewandten Stoffe keinen Einfluß auf die Erfolge? Was thut das allgemeine Auflösungsmittel, was wirken überhaupt die Umgebungen auf die Scheidungen und Verbindungen? Alle diese Fragen sind wenigstens nicht bestimmt in Bergmanns Schriften entwickelt und beantwortet.

Berthollets Theorie, ganz gegen Bergmanns Vorstellungsart gerichtet, welche bis dahin die herrschende gewesen war, ist schon so oft dargestellt worden, daß ich der Mühe überhoben seyn darf, sie ausführlich auszuziehen. B. läugnet alle Wahlanziehung; die Stoffe zeigen bloß ein Bestreben sich zu verbinden. Nur die Stärke, womit sie dieses Bestreben äußern, ist sehr verschieden, und läßt sich durch die Menge messen, welche eine Materie von der andern zur chemischen Verbindung aufnimmt. Ferner wächst auch dieses Bestreben in geradem Verhältnisse mit der angewandten Menge; es steht also in einem zusammengesetzten Verhältnisse der Menge und jener Stärke der extensiven und intensiven Kraft. Berthollet nennt dieses Product die chemische Masse. Wenn nun ein Körper c mit a + b in Verbindung kommt, so vertheilt sich c unter a und b, zufolge der eigenthümlichen Stärke der Verwandtschaft; es entsteht eine Verbindung, keine Trennung. Die Zerlegungen, welche man bemerkt, rühren von äußern Einwirkungen her, und vorzüglich wirken Schwerauflöslichkeit einer entstandenen Verknüpfung, Krystallisirbarkeit, Flüchtigkeit und Neigung zum Efflorescriren.

Ohne Zweifel hatte der Wunsch, die Theorie von den chemischen Verbindungen der Lehre von der allgemeinen Anziehung näher zu bringen, großen Einfluß auf Berthollet. Er äußert dieses selbst im Ess. de Statiq. chim. p. 2. Die Zerlegungen durch Wahlanziehung schienen ihm damit unverträglich, daher sucht er ihnen auszuweichen. Viel ist dadurch nicht gewonnen. Alle Anziehungen auf der Erde, die Cohäsionen und Adhäsionen, die Erscheinungen der Wärme, der Electricität und des Magnetismus sind auf die allgemeine anziehende Kraft, welche sich nach der Masse und der Entfernung richtet, noch nicht zurückgeführt. Selbst die verschiedene Stärke der Verwandtschaft, deren Berthollet zu seinen Erklärungen nicht entbehren kann, läßt sich von der allgemeinen Anziehung nicht ableiten. Ich weiß zwar wohl, daß die französische Schule sie aus der verschiedenen Form und Stellung der kleinsten Theilchen erklärt, aber wir (das heißt die wahren Naturforscher unter uns) lassen uns auf solche Hypothesen nicht ein. Ueberdieß, wie man sich die allgemeine Anziehung vorzustellen habe, ist noch sehr die Frage, daß also der Bezug darauf wohl nicht entscheiden möchte.

Es ist bei dem Streite zwischen zwei Systemen sehr gut, zu bestimmen, welchem der Beweis obliege. Die Theorie der Wahlanziehung ist der einfache Ausdruck der Erscheinungen; wir haben unzählige Beispiele, wo b von a geschieden wird, dadurch, daß a sich mit c verbindet, und die ganze Frage ist durch solche Beispiele entstanden. Man drückt bloß die Begebenheit aus, wenn man sagt: die Trennung geschehe durch die größere Verwandtschaft von a zu c in diesem Falle. Man muß erwarten, daß eine solche Theorie widerlegt werde, und ehe dieses geschehen ist, muß man die Anomalien durch fremde Störungen zu erklären suchen.

Berthollet giebt in seinen Recherches sur les loix de l'affinité (übers. v. Fischer, Berl. 1802.) directe Beweise, wie er sagt, gegen die Lehre von der Wahlanziehung, und in dem Ess. de Statiq. chim. T. I. p. 77. beruft er sich darauf. Diese Beweise sind insgesammt Beispiele einer reciproken Verwandtschaft. Schwefelsaurer Baryt wird durch Kali, schwefelsaures Kali durch Kalk, kleesaurer Kalk durch Kali; kleesaurer Kalk durch Salpetersäure, phosphorsaurer Kalk durch Kali, kohlensaurer Kalk durch Kali, schwefelsaures Kali durch Natrum zum Theil zersetzt. Er führt noch manche Bestätigungen an, welche auf ähnlichen Beispielen beruhen.

Man muß aber wohl erwägen, daß alle diese Zerlegungen nicht in der mittlern Temperatur, wie die umgekehrten, sondern durch anhaltendes Kochen bewirkt sind. In den meisten Fällen ist überdieß die Zerlegung äußerst geringe. Es bleibt also noch die Frage übrig, woher es komme, daß diese Zerlegungen nur durch Hitze und bei anhaltendem Sieden möglich sind? und Berthollet's Theorie giebt dafür nirgends einen Grund an.

Die Theorie der Wahlanziehung verträgt sich sehr wohl mit folgenden Sätzen: Es ist nicht wahrscheinlich, daß eine Verbindung bei der Zerlegung sogleich in Null übergehe, sondern es ist andern Naturgesetzen gemäß, daß sie zuvor verschiedene Stufen der engern und lockern Vereinigung durchlaufe. Ein Körper d also, welcher a + b nicht zu trennen vermag, wird doch die Verbindung derselben viel lockerer machen, sobald er mit ihnen nicht gleich verwandt ist. Unter diesen Umständen wird ein neuer Körper e die Verbindung aufheben können, welches ihm unmöglich war, so lange sie sich noch in dem ersten Zustande befand. Dieser Fall tritt hier ein. Der Wärmestoff verbindet sich in den angegebenen Fällen leichter mit den Säuren, als mit der Basis ihrer Verbindungen; er wird die Vereinigung derselben lockerer machen,

und eine neue Säure die Trennung nun bewirken können. Ferner widerspricht es der Theorie der Wahlanziehung nicht, daß die Stärke der Anziehung mit der Menge wächst, welche in den Wirkungskreis kommt. Hievon wird weiter unten die Rede seyn. Die Wahlanziehung gilt also nur für bestimmte Quantitäten. In den angegebenen Fällen kann die freie hinzugesetzte Substanz durch ihre Menge wirken, da hingegen die verbundene durch ihre Verbindung daran verhindert wird. Jene wirft sich in Masse, wie es der Zufall giebt, (und das Sieden befördert diese Unregelmäßigkeit) auf einzelne Haufen der verbundenen Stoffe, und sucht sie dann durch ihre Quantität zu trennen. Es mögen manche wechselseitige Zerlegungen während des Kochens geschehen, denn die gesonderte Substanz kann umgekehrt in Masse wirken, und der Erfolg hängt wohl größtentheils von der zufälligen Mischung der Stoffe ab.

Directe Beweise seines Grundsatzes darf Berthollet jene Versuche nicht nennen, auch giebt er solche nirgends in allen seinen Werken. Zu einem directen Beweise würde erforderlich seyn, daß die Menge der beiden entstandenen Verbindungen mit der chemischen Masse der zusammengebrachten Substanzen überein käme. Nirgends zeigt er die Menge der erhaltenen Stoffe an, und in vielen Fällen ist sie auch sehr unbedeutend; man findet nur Spuren einer Zerlegung. Zwar läßt sich immer die Auflöslichkeit der Substanzen als ein Hinderniß angeben, welches jene Uebereinstimmung der Erfolge mit dem Grundsatze stört, aber man kann doch wenigstens Einen directen Beweis verlangen, oder solche, welche sich directen Beweisen sehr nähern.

Der Satz, daß sich die Stärke der Verwandtschaft verhalte, wie die Menge der aufgenommenen Substanz, welchen Berthollet eigentlich von Kirwan entlehnt hat, aber ganz anders anwendet, kommt mit der Erfahrung

nicht überein. Er findet nicht Statt, wenn man die Alkalien mit den Erden und Metallen vergleicht, nur schien er wichtig zu seyn, wenn man Alkalien mit Alkalien, Erden mit Erden und Metalle mit Metallen nach den gewöhnlichen Angaben verglich. Allein auch hier hat man schon Widersprüche gefunden, und wenn die Bestandtheile der Salze genauer untersucht werden, möchte man noch mehrere finden. Nach Bucholz nimmt z. B. die Salzsäure weit mehr Kali auf, um salzsaures Kali zu bilden, als die Schwefelsäure, um schwefelsaures Kali zu machen. Man könnte, und vielleicht mit Recht erwiedern, daß die Stärke der Verwandtschaften bisher ganz falsch bestimmt sey. Aber dann geräth man offenbar in einen Zirkel: man soll die Stärke der Verwandtschaft aus der Menge des aufgenommenen Stoffes ableiten, und umgekehrt aus jener Stärke auf die Uebereinstimmung mit dieser schließen.

Berthollet hat daher seine Behauptung nur auf einen Schluß gegründet. Er sagt (Ess. d. Stat. ch. T. I. p. 70. 71.) eine Säure müsse desto stärker wirken, je weniger von ihr erfordert werde, um eine bestimmte Menge von Alkalinität aufzuheben. Sehr wohl. Ließe sich aber nicht umgekehrt behaupten, ein Alkali müsse desto stärker wirken, je weniger von ihm erfordert werde, um eine bestimmte Größe von Acidität aufzuheben? Würde daraus nicht folgen, was ich schon längst behauptete: zwei Körper haben eine desto größere Verwandtschaft, je näher das Verhältniß derselben zu einander bei der Neutralisation der Gleichheit kommt? Ein Satz, der, so lange wir die Sache nach bloßen Schlüssen beurtheilen, allerdings bei dieser Theorie zum Grunde liegen muß. Und wenn andere Grundsätze nur dadurch zu retten sind, daß man die Anomalien aus äußern Störungen erklärt, so verdient der eben angeführte noch mehr als jene eines sol-

chen Vorrechts zu genießen, und an die Spitze der Erscheinungen gestellt zu werden.

Die Auflösungsmittel spielen in B's. Theorie eine sehr große Rolle; die Zerlegungen bei der doppelten Verwandtschaft beruhen ganz auf ihrer Wirkung, so daß es mir nöthig schien, den Einfluß derselben auf die chemische Verbindung zu untersuchen. Wenige Lehrbücher sagen bestimmt, ob eine chemische Verbindung unter festen Körpern möglich sey, viele verneinen dieses sogar. Die Entwickelung von Ammonium aus Salmiak, wenn Kalk damit zusammengerieben wird, widerlegt das Letztere schon. Die beim Reiben entstandene Wärme ist wohl nicht allein die Ursache der Entwickelung, denn es entwickelt sich schon Ammonium, wenn man gebrannten Kalk lose auf gepulverten Salmiak schüttet. Wohl getrocknetes übersaures schwefelsaures Kali treibt sowohl aus trocknem essigsaurem Kalk als essigsaurem Blei die Essigsäure, wenn es damit zusammengerieben wird: aber auch andere Verbindungen und Scheidungen, wobei die Flüchtigkeit nicht ins Spiel kommt, geschehen auf diesem Wege. Weinsteinrahm mit gebranntem Kalk zusammengerieben, äußert auf der Zunge die Wirkungen des entbundenen ätzenden Kali. Gebrannter Alaun und trocknes essigsaures Blei zerfließen beim Reiben, weil essigsaure Alaunerde entsteht; eben so schwefelsaures Eisen und essigsaures Blei; essigsaures und salzsaures Ammonium; essigsaurer Kalk und schwefelsaures Kali u. dgl. m. Beispiele, welche eine Verbindung auf dem eigentlich trocknen Wege hinreichend beweisen.

Ich sehe indessen wohl ein, daß diese Versuche Berthollet's Theorie noch nicht treffen. Bei den einfachen Verwandtschaften macht die Vertheilung des hinzugesetzten Stoffes, daß etwas von dem verbundenen frei, und nun auf irgend eine Art merklich wird. Bei den doppelten hingegen kam die Feuchtigkeit aus der Luft hinzu, und wirkte,

wirkte, wie sonst das Auflösungsmittel. Aber in folgenden Fällen sind alle äußere Ursachen der Zerlegung nicht anwendbar, und sie geschehen nur durch zerlegende Kräfte. Zerfallenes kohlensaures Natrum und schwefelsaures Eisen, welches gepülvert weißlich ist, werden beim Zusammenreiben grün, nachher erst durch Stehen an der Luft gelb; zerfallenes kohlensaures Natrum und schwefelsaures Kupfer werden grün; zerfallenes kohlensaures Natrum und ätzendes salzsaures Quecksilber werden röthlichgelb; zerfallenes kohlensaures Natrum und salpetersaures Quecksilber werden grau. Kohlensaures Ammonium und salpetersaures Quecksilber werden grau; kohlensaures Ammonium und schwefelsaures Kupfer erst grün, später feucht und blau. Schwefelsaures Kupfer und essigsaures Blei geben zuerst einen Essiggeruch, dann ein spangrünes Pulver. Salzsaurer Kalk und schwefelsaures Kali werden, gut zusammengerieben, kaum feucht, nachdem salzsaurer Kalk, daneben gestellt, längst zerflossen ist, auch löst Weingeist wenig davon auf. Salzsaurer Baryt und schwefelsaures Kali zeigen beim Reiben schon die erdige Consistenz von schwefelsaurem Baryt, und mit so viel als möglich trockner Zunge gekostet, bemerkt man nur salzsaures Kali, nicht salzsauren Baryt. Berthollet könnte zwar einwenden, daß, da bei der doppelten Verwandtschaft eine allgemeine Verbindung der Bestandtheile Statt finde, sich in den angeführten Versuchen gleichsam nur die eine Seite zu erkennen gebe, und dadurch den Anschein einer Zerlegung hervorbringe, aber, abgerechnet, daß diese Erklärung sehr gekünstelt ist, frage ich, warum wählen, wenn schwefelsaures Kali und salzsaurer Kalk zusammengerieben sind, die Feuchtigkeit der Luft oder der Weingeist nicht die salzsaure Kalkseite, zu der sie doch allein Verwandtschaft haben? Wir sehen also hier Zerlegungen ohne Hülfe des Auflösungsmittels, der Flüchtigkeit und der Efflorescenz.

Versuche über die Verbindung der Substanzen auf diesem eigentlich trocknen Wege können ihren vorzüglichen Nutzen haben, um die Wirkungen der auflösenden Stoffe zu erforschen. So habe ich kein schwarzes Pulver erhalten, als ich schwefelsaures Eisen und gestoßene Galläpfel zusammenrieb. Wahrscheinlich ist also Wasser durchaus erforderlich, um Gallussäure aus ihrer Verbindung in der vegetabilischen Substanz zu scheiden.

Man fülle eine gebogene Röhre mit einer Auflösung von Kupfer in Salpetersäure oder auch Schwefelsäure, und tropfe ein Paar Tropfen Salzsäure darauf. Indem man die Röhre dreht, steigt die Salzsäure durch die blaue Auflösung in die Höhe und erlangt sogleich eine grüne Farbe. Nun fülle man umgekehrt die Glasröhre mit Kupferauflösung in Salzsäure, und tröpfele Salpetersäure oder sehr verdünnte Schwefelsäure darauf, so sinken diese in der grünen Auflösung ungefärbt zu Boden, und sammeln sich unten in der Röhre. Hier ist doch durchaus keine Spur von Vertheilung, wie sie Berthollet annimmt.

Sehr viele Zerlegungen entstehen nach ihm, weil eine Verbindung in dem gemeinschaftlichen Auflösungsmittel schwerauflöslich ist, und deswegen sich von den übrigen trennt. Diese Schwerauflöslichkeit schreibt er der Cohäsion zu, und er zeigt mit vielen Gründen, daß eine Neigung zur Cohäsion schon in Flüßigkeiten Statt finde, ehe sie noch in den festen Zustand übergehen. Was heißt aber dieses anders als: die gleichartigen Theilchen einer Verbindung haben eine größere Anziehung oder Verwandtschaft zu einander, als zu den umgebenden Stoffen, sie trennen sich vermöge dieser stärkern Verwandtschaft von ihnen und fallen unauflöslich nieder. Wir finden hier eben die Erklärungsart, welche in der Theorie der Wahlanziehung gewöhnlich ist, nur daß hier gleichartige

Theile statt verschiedener Bestandtheile gesetzt werden. Es wäre sonderbar, wenn man Wahlanziehung bei verschiedenen Bestandtheilen läugnen wollte, da solche bei gleichartigen angenommen wird. B's. Theorie geht also in einem Cirkel zur Theorie der Wahlanziehung zurück.

Aber die letztere tritt aus diesem Cirkel gereinigter hervor. Wir sehen, daß unsere Verwandtschaftstabellen nichts taugen, weil man auf eine Menge von Umständen bei ihrer Verfertigung nicht sah. Man dachte nicht an die Wirkungen des gemeinschaftlichen Auflösungsmittels, an die Verwandtschaften gleichartiger Theile unter einander, an die engere und lockere Verbindung, an die Wirkungen der Substanzen, wenn sie auch für sich keine Scheidung hervorbringen können. Alle diese Momente machen die Berechnung der Erfolge viel verwickelter, als man erwartet hatte. Man sah endlich nicht auf die Quantität der angewandten Stoffe, welche doch einen großen Einfluß auf die Veränderungen der Verwandtschaft haben kann. Berthollet hat sich ein großes Verdienst dadurch erworben, daß er alle diese Umstände genau in Erwägung zog, und die Aufmerksamkeit darauf lenkte.

Die Theorie der Wahlanziehung beschränkt sich also auf folgende, aber bis jetzt nicht widerlegte Sätze: 1) Es giebt eine Stufenfolge von Wahlanziehungen, welche bei einem bestimmten Verhältnisse der ziehenden Stoffe, bei einerlei Anziehung der gleichartigen Theile und ungestört von fremden Einwirkungen, dieselbe bleibt. 2) Wenn in einer Verbindung a + b ein Bestandtheil stärker gezogen wird, als der andere, so mindert sich die Anziehung von a zu b, und kann bis zur Trennung eines Bestandtheils gehen. Eben so kann auch die Verbindung nicht bestehen, wenn sich die gleichartigen Theile von a oder b stärker anziehen, als die Anziehung von a zu b beträgt.

Es ist eine gute Seite der Deutschen, daß sie alles Neue gut aufnehmen, und daher hat Berthollet's Theorie in Deutschland mehr Beifall gefunden, als selbst in Frankreich. Dort weiset man jetzt das Neue zu sehr ab. Aber es wäre doch hin und wieder gut, wenn wir in Deutschland eine Theorie nicht sogleich anzuwenden suchten, sondern zuerst einige Zeit mit dem Ausdrucke, sie sey noch nicht demontrée, zurücklegten. Denn gewiß ist es, daß Berthollet's Theorie auf keine Weise demonstrirt ist, daß er nicht einen genauer berechneten Versuch angeführt habe, welcher den Grundsatz der Vertheilung wirklich bewiese.

Auf der andern Seite ist es eben so übertrieben, wenn man sich einbildet, unsere Verwandtschaftstafeln wären sichere Führer in der Menge der chemischen Erscheinungen. Man ging in dem Streite über das Phlogiston sogar so weit, daß man nach den angegebenen Verwandtschaftsgraden bestimmen wollte, ob irgend eine Verbindung geschehen könne und geschehen sey, oder nicht. Nicht in einem einzigen Falle läßt sich mit Sicherheit angeben, ob der Platz eines Körpers in den Tabellen richtig angegeben sey.

Daß die Berechnungen der Verwandtschaft nach Kirwan und einigen andern ebenfalls unsicher sind, darf ich wohl nicht wiederholen, da schon bei andern Schriftstellern sich viel darüber findet. Es ist ferner eine große Schwierigkeit, daß man die wirkliche Menge der Bestandtheile in manchen Verbindungen nicht weiß. Bucholz erwirbt sich ein großes Verdienst durch die genauern Bestimmungen derselben. Bergmanns Bestimmungen hat man mit Recht in Verdacht einer nicht gar großen Genauigkeit, aber sie können doch hin und wieder aushelfen; nur sollte man nicht Kirwan's Angaben, welche auf einem ganz falschen Princip beruhen, so gera-

dezu in den Lehrbüchern der Chemie aufführen. Erst, nachdem diese Arbeit weiter gefördert ist, wird sich über die Gesetze der Verwandtschaft bestimmter urtheilen lassen.

Ich muß noch einige Behauptungen, welche ich oben nur beiläufig anführte, zu erweisen suchen. Ich behauptete nämlich mit Berthollet, daß die Verwandtschaft mit der Menge wachse. Einen directen Beweis giebt B. davon nicht; mir scheint folgender ziemlich entscheidend: Zu 60 Gran schwefelsaurem Kali setzte ich 240 Gran Wasser und 60 Gran Salzsäure, deren spec. Gew. = 1,186 war. Sie enthält ohngefähr 9 Gr. reine Säure. Jene 60 Gr. schwefelsaures Kali halten, nach Bucholz, 33 Gr. Kali, und erfordern, um salzsaures Kali zu liefern, etwas über 9 Gran Salzsäure. Also war die Salzsäure ohngefähr hinreichend, das Kali in dem schwefelsauren Kali zu sättigen. Beim Abdampfen schossen sogleich über 20 Gran neutrales schwefelsaures Kali an, und — ganz am Ende entstand etwas salzsaures Kali. Ich setzte nun zu 60 Gran schwefelsaurem Kali wiederum 240 Gr. Wasser und 120 Gran derselben Salzsäure. Es schoß noch viel neutrales schwefelsaures Kali an, doch am Ende ziemlich viel salzsaures, so daß ich nicht im Stande war, beide Quantitäten genau zu trennen und zu bestimmen. Nun mengte ich 60 Gr. schwefelsaures Kali, 240 Gr. Wasser und 240 Gr. derselben Salzsäure. Es entstand durchaus kein neutrales, sondern bloß übersaures schwefelsaures Kali und salzsaures Kali. In allen diesen Fällen wurde die Auflösung durch Hitze befördert. Man sieht hier deutlich, wie die zerlegende Wirkung der Salzsäure mit der Menge zunahm, und wie sie erst bei der gehörigen Menge das schwefelsaure Kali zerlegte, da sie doch in einer viel geringern Quantität das Kali zu sättigen vermogte.

Daß nun die Stoffe bei ihren chemischen Verbindungen, sobald sie frei sind, in Masse wirken, beweist folgender Versuch: 45 Gran schwefelsaures Kali wurden mit 100 Gr. verdünnter Salpetersäure, deren spec. Gew. = 1,130 war, übergossen, und einer mittlern Wärme ausgesetzt. Es lösten sich nur 5 Gr. auf, und am Rande des unaufgelösten Stückes efflorescirten haarförmige Krystalle von übersaurem schwefelsaurem Kali. In der Hitze löste sich alles auf, und in der Kälte bildete sich nur übersaures schwefelsaures Kali und salpetersaures Kali. Es war also in der mittlern Wärme die Wirkung auf einen Theil des schwefelsauren Kali, wie in der Hitze auf das Ganze; die Wirkung verbreitete sich dort nicht, und wurde also dadurch auch nicht geschwächt.

Ich habe ferner behauptet, daß schon vor der wirklichen Zerlegung eine Entfernung der Bestandtheile, und also eine innere Veränderung vorgehe. Es läßt sich dieses nach der Analogie vieler anderer Naturerscheinungen vermuthen, wo eine Wirkung immer durch verschiedene Stufen bis zur äußersten ohne Sprung geht, aber einen directen Beweis kann ich dafür nicht geben. Folgendes macht indessen die Sache höchst wahrscheinlich. Das gelbe schwefelsaure Quecksilber wird in der Hitze roth, ohne daß sich Sauerstoffgas daraus entwickelt. Ich warf es erhitzt in Salpetersäure, oxydirte Salzsäure, Weingeist und Terpentinöl, aber in allen diesen Flüßigkeiten wurde es beim Erkalten gelb, daß also der Zustand der Oxydation der Körper auf es keinen Einfluß hatte. Im Feuer entwickelt sich kein Sauerstoffgas daraus. Ich füllte damit eine Glasröhre an, stampfte es fest darin zusammen, schmolz sie an beiden Enden zu, und erhitzte sie. Die Farbe ließ sich durch Erhitzung und Erkältung, so oft man wollte, verändern, als ich aber die Hitze vermehrte, wurde die Farbe immer dunkler, bräunlich, und nun wurde die

Röhre mit Heftigkeit aus einander gesprengt. Es scheint also, daß die Farbenveränderung bloß durch eine lockerere Verbindung mit dem Sauerstoffgas entstand, die dann endlich in eine völlige Entwickelung mit Zersprengung der Röhre überging. Ich könnte noch manche andere Erscheinungen anführen, welche dasselbe bestätigen, doch mag es an diesen genug seyn.

II.

Dritte Fortsetzung der Untersuchungen über die Gesetze der Verwandtschaft,

von

Berthollet.

Uebersetzt *) von A. F. Gehlen.

In einer Abhandlung, von der diese eine Fortsetzung ist, habe ich die Gesetze, welche die Verwandtschaft befolgt, nach der die Körper sich zu vereinigen oder eine Verbindung zu bilden streben, einer neuen Prüfung unterworfen, und zugleich habe ich diejenigen Wirkungen, die den physischen Eigenschaften der in wechselseitiger Einwirkung begriffenen Substanzen zuzuschreiben sind, von denen unterschieden, die unmittelbar von der Verwandtschaft abhängen. In meinen Essai de Statique chimique entwickelte ich die Folgerungen, auf welche meine Untersuchungen mich leiteten, indem ich sie auf die Erscheinungen, deren Theorie der Chemie obliegt, anwandte.

*) Troisième suite des recherches sur les lois de l'affinité, par M. Berthollet. Extrait des Mémoires de l'Institut de France, classe de Physique et des Mathématiques, année 1806. Paris, Baudouin, 1806. 8vo. p. 122.

Jetzt will ich nun einige Bemerkungen mittheilen, die bloß den Zweck haben, in bekannte Thatsachen eine größere Bestimmtheit zu bringen, und die Beziehungen zu entwickeln, in welchen sie mit der von mir aufgestellten Lehre stehen; ich werde einige den meinigen entgegengesetzte Meinungen prüfen und vorzüglich bei den Proportionen stehen bleiben, die in einigen Verbindungen variiren können, und bei den Mitteln, die relative Verwandtschaft der Säuren und Alkalien zu einander zu bestimmen.

§. 1.

Vom kohlensauern und kohlensäuerlichen *) Natron (Du carbonate et des sous-carbonates.).

Man sieht das kohlensaure Natron als eine sich stets gleich bleibende Verbindung an, und als die einzige des Natron mit der Kohlensäure, die krystallisirungsfähig ist.

Nach Bergmann enthält dies Salz im krystallisirten Zustande (Opuscul. chem. et phys. T. 1. p. 18.)	Säure	0,16
	Natron	0,20
	Wasser	0,64

*) Ich glaube, daß diese Benennung vollkommen im Geiste unserer Sprache ist. Eine Zweideutigkeit, in Hinsicht der Beschaffenheit der Säure, schließt sie nicht in sich, denn kohlensauer und kohlensäuerlich sind Prädicate des Hauptworts Natron, und so dürfen sie nur den Begriff eines verschiedenen Grades derselben Eigenschaft erregen. Das bezeichnete Ganze ist weder sauer, noch säuerlich, wie die bezeichnenden Wörter keinen Namen, sondern nur eine Benennung (Umschreibung) geben. Die deutsche chemische Nomenclatur zeichnet sich jetzt dadurch aus, daß sie bei den Neutralen die Base als Hauptwort setzt; worin Einige der französischen ꝛc., die das Gegentheil thut, den Vorzug geben wollen, da die Säure in den Neutralen das Positive, Characterisirende sey: so haben die Neutralen der Salpetersäure alle die oxydirende, verpuffende Eigenschaft, die der Schwefelsäure wer-

Kirwan hat eine davon etwas abweichende Analyse gegeben (von Crell's Ann. 1802. II. S. 107.)

Säure	14,42
Natron	21,58
Wasser	64,00

Klaproth hat folgendes Verhältniß angegeben (Beiträge ꝛc. Bd. 3. S. 87.)

Natron	0,22
Säure	0,16
Wasser	0,62

Derselbe aber hat ein aus Afrika gekommenes Natron analysirt, welches enthielt (ebds.):

Natron	37,0
Kohlensäure	38,0
Wasser	22,5
Schwefels. Nat.	2,5

Dieses Natron unterscheidet sich von dem kohlensauren Natron in verschiedenen Eigenschaften. Herr Klaproth bringt folgende Beschreibung desselben von Herrn Bagge aus den Abhandl. der Stockholmer Akademie bei: „Es ist immer krystallisch; im Bruche besteht es aus zusammengebackten länglichen, parallelen, mannichmal strahligen Krystallen, dem Ansehen nach wie ungebrannter Gyps."

Aus der Eigenschaft dieses Salzes, dem Verwittern zu widerstehen, erklärt Herr Klaproth sehr glücklich die Härte der daraus gebildeten Massen, wie ich sie an den Ufern der Natron-Seen in Aegypten gefunden

---

den durch Glühen mit Kohle Schwefelverbindungen u. s. w. Aber dieser Vorzug ist wohl nicht begründet; die eine Sprache ist so einseitig, wie die andere: die unterscheidenden Eigenschaften der Neutralen, als solcher, können weder von dem einen, noch von dem andern, ihrer Mischungstheile allein abgeleitet werden; und diejenigen, welche die eben erwähnten Gründe beibringen, vergessen, daß die Neutralen, wenn sie jene Erscheinungen zeigen, aufhören solche zu seyn, und daß sie dieselben (z. B. die salpetersauren Salze das Verpuffen) nach den verschiedenen Basen selbst mit sehr bedeutenden Modificationen zeigen. G.

habe *), wo Gasrr (eine Art von kleinem Fort) aus diesen Salzmassen erbaut ist **).

Herr Klaproth fügt noch hinzu, daß das gewöhnliche kohlensaure Natron, gleich der gewöhnlichen Pottasche, eine neue Quantität von Kohlensäure absorbiren könne, und daß er dadurch ein Salz erhalten habe, welches dem vorhin erwähnten durch die blättrige Beschaffenheit seiner Krystalle sowohl, als durch seine Eigenschaft, der Verwitterung zu widerstehen, glich. Er stellt demnach als wesentlichen Unterschied zwischen diesen beiden Salzen das Verhältniß der Kohlensäure auf, die in dem erstern auf 100 Theile Natron 73 Theile, in dem letztern hingegen 103 Theile beträgt ***).

Diese Verschiedenheiten in dem kohlensauren Natron schienen mir einer nochmahligen Untersuchung werth.

---

*) Mémoire sur l'Égypte, Journal de Physique, Messid. an. 8.

**) Klaproth sagt dies indessen nur von dem gedachten strahligen Natron; bei dem ägyptischen leitet er die Festigkeit und Härte von dem dabei befindlichen Kochsalz her, und erwähnt keines größern Kohlensäuregehalts, der, nach dem (genau entsprechenden) Verhältniß des darin befindlichen, als trocken angenommenen, schwefelsauren und kohlensauren Natrum zu dem Krystallwasser, (denn das Gewicht der Kohlensäure hat Kl. gerade hier nicht bestimmt), zu urtheilen, auch nicht Statt zu finden scheint. Aber diese Uebereinstimmung könnte täuschen, da das Wasser auch nur berechnet ist, und es verdiente, der Analogie wegen, dieser Umstand wohl durch einen direkten Versuch ins Klare gesetzt zu werden. G.

***) Bekanntlich ist es Rose, der zuerst diesen zwiefachen Sättigungszustand des Natron entdeckte, und die Eigenschaften desselben auf der zweiten Sättigungsstufe beschrieb (Scherer's Allg. Journ. d. Chem. Bd. 6. S. 50 fg.), womit man die nachfolgenden Beobachtungen Berthollet's vergleichen wird. Klaproth gedenkt, in der angezogenen Stelle, dieses doppelten Zustandes nur als einer bekannten Sache, und das angegebne Verhältniß von Kohlensäure gilt nur von dem strahligen Natron, aber nicht von dem künstlich damit gesättigten, in welchem es noch größer ist. G.

Ich analysirte ein frisch krystallisirtes kohlensaures Natron, und erhielt:

Natron	20,25
Säure	12,15
Wasser	68,60 *).

Die Auflösung dieses sättigte ich mit Kohlensäure, bis sie, des Drucks von einigen Centimetern Quecksilber ungeachtet, nichts mehr davon aufnehmen wollte. Es setzte sich gegen das Ende der Operation nach und nach eine salzige Substanz ab, die aus kleinen zusammengehäuften Krystallen bestand; die Flüßigkeit, anstatt alkalische Charactere zu haben, röthete etwas die Laccmustinctur. Was die concrete krystallinische Substanz betrifft, so veränderte sie weder das Laccmus-, noch Fernambuckpapier, grünte aber den Violensyrup.

Die Anzeigen, vermittelst welcher man die Acidität oder Alkalität zu erkennen sucht, sind bei dieser Verbindung, und den noch zu beschreibenden ähnlichen, in ihrem Erfolge nicht so beständig, als man es an den übrigen Verbindungen von Säure und Alkali findet, was man dem sehr schwachen Anhängen desjenigen Antheils der Säure zuschreiben muß, der die Verbindung vollständig macht, so daß die Farbesubstanz leicht entweder von der Säure oder von Alkali angegriffen werden kann, je nachdem sie mehr Neigung hat, sich mit der einen oder mit dem andern zu verbinden. Wenn aber auch dadurch einige Ungewißheit über den vollkommen neutralen Zustand der Verbindung entstehen muß, so entfernt sich diese davon doch sicher nur so wenig, daß ich nicht fürchten darf, merklich zu irren, wenn ich sie wirklich als neutral ansehe.

*) Die Summe ist 101; also in irgend einer Zahl ein Druckfehler. G.

Das in dem eben beschriebenen Versuch erhaltene ist also das wahre kohlensaure Natron; die übrigen Verbindungen desselben mit der Kohlensäure nenne ich kohlensäuerliche (sous-carbonates), nach dem Beispiel des Herrn Thomson, der sich dieses Ausdrucks zur Bezeichnung verschiedener kohlensauren Verbindungen bereits bedient hat. Wo man indessen nur eine kohlensaure Base überhaupt bezeichnen will, halte ich diese Unterscheidung für überflüßig, und man darf den Gebrauch derselben auf die Fälle einschränken, wo man das Verhältniß der Kohlensäure anzuzeigen beabsichtigt: auf diese Weise werde ich mich jener Benennungen bedienen.

Das kohlensaure Natron gab mir	Natron	31,75
	Kohlensäure	44,40
	Wasser	23,85
		100.

100 Theile Natron also, die, nach meinen Versuchen, in dem gewöhnlichen kohlensäuerlichen Natron nur 60 Kohlensäure aufnehmen, bedürfen, um zur Neutralität zu gelangen, 139,84 davon. Nun hat man vorhin gesehen, daß nach Klaproth's Beobachtungen 100 Theile Natron nur 103 Thl. Säure erforderte; woraus sich ergiebt, daß das von ihm für vollkommen gesättigtes Natron gehaltene *) Salz nur noch ein kohlensäuerliches war.

Ich ließ die über den Krystallen stehende Flüßigkeit verdunsten: es entwickelte sich Kohlensäure, so daß die Flüßigkeit gleich Anzeigen von Alkalität gab. Ich sonderte den ersten Anschuß, der sich beim Erkalten gebildet hatte, ab: das Salz war nicht mehr neutral, sondern gab Anzeigen von Alkalität; es war bereits ein kohlensäuerliches. Durch fortgesetztes Verdunsten erhielt ich hinter einander zwei folgende Anschüsse, die immer stärker alkalisch wurden und sich immer mehr von den charac-

*) Man sehe die vorige Anmerkung. G.

terischen Eigenschaften des kohlensauren Salzes entfernten; das auf diese 3 Anschüsse folgende Salz, das mehr als die Hälfte des Ganzen betrug, unterschied sich durch das Verhältniß der Kohlensäure nicht merklich von dem gewöhnlichen kohlensäuerlichen Natron *).

Das kohlensaure Natron verwittert nicht an der Luft; es ist weit weniger auflöslich im Wasser, als das gewöhnliche kohlensäuerliche Natron: denn, während dieses, in mittler Temperatur, nur 2 Theile davon bedarf, erfordert jenes 8, und daher setzt sich dieses auch ab, wenn man eine Auflösung des erstern mit Kohlensäure sättigt.

Diese Eigenschaft führt eine andere mit sich, die mir für die Analysen, die wir zur Vollkommenheit zu bringen suchen müssen, schätzbar zu seyn scheint: das kohlensäuerliche Natron, das man im Handel unter der Benennung gereinigte Soda kennt, enthält, wenngleich es durch-

*) Die oben angegebenen Verhältnißmengen der Bestandtheile des kohlensauren Natron weichen bedeutend von Rose's ab: 37 Natron, 49 Kohlensäure und 14 Wasser. Den Kohlensäuregehalt hat Rose sehr oft bestimmt, und stets 0,49 gefunden; wonach 100 Natron 132,43 Kohlensäure aufnehmen würden. Die hier von Berthollet erwähnten Abstufungen in dem Kohlensäuregehalt hat er nie finden können. Wenn das kohlensaure Natron aus der Lauge angeschossen war, und die letztere bei ganz gelinder Wärme verdampft wurde, so erhielt er noch eine Salzrinde, die immer 0,49 Kohlensäure gab, mithin noch wahrhaft kohlensaures Natron war, nicht ein mehr oder weniger kohlensäuerliches. Wird das Verdunsten zu weit getrieben, so setzt sich beim Erkalten eine Rinde kohlensauren Natrons (von 0,49) ab, und zwischen, oder vielmehr auf, dieser einzelne große rhomboidalische Krystalle von gewöhnlichem kohlensäuerlichen Natron (von 0,15 Kohlensäure). Entweichung von Kohlensäure sah Rose nur dann, wenn die Hitze beim Abdampfen bis 60° R. und darüber getrieben wurde. Auch erfordert das kohlensaure Natron nach Rose's Erfahrungen weit mehr Wasser zur Auflösung, nämlich 13 Theile bei einer Temperatur von +8° R. G.

sichtig und krystallisirt ist, einen gewissen Antheil schwefelsauren Natrons, wie man sich durch einen Versuch leicht davon überzeugen kann. Der aus einer Auflösung dieses Salzes erhaltene erste Anschuß, der auf Druckpapier von anhängender Lauge gut befreiet worden, enthielt auch noch eine gewisse Menge schwefelsaures Natron. Bediente man sich nun dieses kohlensäuerlichen Natron zur Zersetzung von Salzen mit erdiger Base, so muß man, bei genauer Analyse, nothwendig einen Antheil Schwefelsäure finden, die durch den Proceß hineingebracht wurde, im Verhältniß der angewandten Menge gereinigter Soda.

Wollte man das Natron durch Kalk kaustisch machen, und nachher den reinen Antheil durch Alkohol auflösen und demnächst wieder mit Kohlensäure sättigen, so würde dies langweilig und kostbar seyn; aber das auf vorbemerkte Art bereitete kohlensaure Natron ist vollkommen frei von schwefelsaurem, denn dieses bleibt in der Auflösung zurück.

§. 2.

Vom kohlensauren und kohlensäuerlichen Ammonium.

Es wäre unnütz, die Verhältnisse hier aufzuzählen, die man in den Verbindungen des Ammonium mit der Kohlensäure gefunden hat, und die man als kohlensaure ansah; denn, wie Davy bemerkt hat *), enthält dieses Salz nach der Temperatur, bei welcher es aus dem Gemenge von Salmiak und Kreide entwickelt worden, ungleiche Verhältnisse von Ammonium, Kohlensäure und Wasser; so, bei einer Temperatur von 300° Fahr. enthielt es 0,50 Ammonium, und nur 0,20 wenn die Operation bei 60° angestellt worden.

---

*) Researches chemical, p. 75. (Davy spricht dort aber nicht von Salmiak und Kreide. G.)

Wie dem auch sey, so war die Verbindung, die man bisher kohlensaures Ammonium nannte, weit von dem wahren, das ich jetzt beschreiben will, entfernt.

Ich erhielt letzteres auf dieselbe Weise, wie das kohlensaure Natron: es setzt sich auch in kleinen Krystallen ab, die weit weniger auflöslich sind, als das Salz, so man anwandte, denn es bedarf fast 8 Theile Wasser in mittler Temperatur zur Auflösung; es behält keine Spur von Alkalität, selbst nicht im Geschmack, grünt aber den Violensyrup.

Auch die Flüßigkeit, die über den Krystallen stand, war neutral; ich destillirte sie in gelinder Hitze, um noch mehr kohlensaures Ammonium durch die Krystallisation zu erhalten: die in der Destillation befindliche Flüßigkeit behielt ihre Neutralität, so wie eine ähnliche Lauge, die ich an freier Luft verdunsten ließ; aber was davon in die Vorlage übergegangen war, war nicht mehr neutral, sondern nur kohlensäuerliches Ammonium, und die Flüßigkeit in der Retorte, anstatt sich zu concentriren, enthielt zuletzt gar kein Ammonium mehr, was auch bei der an freier Luft verdunstenden Statt fand.

Die Auflösung des kohlensauren Ammonium wird indessen, und auch bei den übrigen kohlensauren Alkalien erfolgt dies, wenn man sie an der Luft stehen läßt, bald merklich alkalisch, und verliert folglich ein wenig Kohlensäure; aber dies kommt bald zum Stillstande, und die Verbindung scheint dann sich gleich zu bleiben. Auch die kohlensauren Alkalien selbst, wenngleich sie in krystallisirtem Zustande sind, zeigen diese Erscheinung ein wenig *).

Das

*) Nach Schrader's Erfahrung (N. allg. Journ. der Chemie, Bd. 2. S. 583. (4), und auch nach Rose's Beobachtung entweicht aus dem trocknen kohlensäuerlichen und selbst dem kohlensauren Ammonium vielmehr ein Theil Ammonium, und der Rückstand

Das vermittelst Salmiak und Kreide erhaltene kohlensäuerliche Ammonium enthält immer einen beträchtlichen Antheil salzsaures Ammonium, und es nimmt dasselbe, wie ich gefunden, auch in einer zweiten Sublimation größten Theils mit über. Dies kann Irrthümer veranlassen, wenn man bei Analysen davon Gebrauch macht. Das auf vorhin erwähnte Weise bereitete kohlensaure Ammonium hingegen ist von diesem fremden Salze gänzlich frei; überdies ist es sich in seinem Bestandtheil-Verhältnisse immer gleich, wogegen das erstere darin sehr veränderlich ist.

Die Analyse des kohlensauren Ammonium gab mir	Kohlensäure	55
	Ammonium	20
	Wasser	25

100 Theile Ammonium bedürfen folglich, um zur Neutralität zu gelangen, ungefähr 275 Theile Kohlensäure *).

§. 3.

Vom kohlensauren und kohlensäuerlichen Kali.

Bergmann, der zuerst die kohlensauren Verbindungen in die Reihe der Salze stellte, lehrte das kohlensaure Kali kennen, welches man durch Sättigung der Pottasche mit Kohlensäure erhält; aber die Analyse, die er davon gab, ist bereits als nicht genau anerkannt. Nach ihm sollten 100 Theile davon zusammengesetzt seyn aus:

Kohlensäure	20
Kali	48
Wasser	32.

stadnd enthält mehr Kohlensäure; vielleicht wurde Berthollet durch einen Umstand, wie der von Schrader (ebdsbst. unter 2.) erzählte, zu seiner Behauptung veranlaßt. G.

*) Vergl. Schrader's Beobachtungen im N. allg. Journ. d. Chemie, Bd. 2. S. 582. G.

Kirwan und Pelletier gaben davon eine viel genauere Analyse: es enthält

	nach Kirwan	nach Pelletier
Kohlensäure	43	43
Kali	41	40
Wasser	16	17

Nach meinen Versuchen erfordern 100 Theile Kali, um zur Neutralität zu gelangen, 91 Theile Kohlensäure; der Wassergehalt ist etwas veränderlich.

Ich habe in den Mémoires de l'Academie (1780) ein leichtes Verfahren zur Darstellung dieses Salzes beschrieben: man läßt nämlich in einer Retorte ein Gemisch von kohlensäuerlichem Kali und kohlensäuerlichem Ammonium sieden; von letzterm entweicht das Ammonium, während es an ersteres die Kohlensäure abtritt, die nöthig ist, es in kohlensaures Kali zu verwandeln, das man nachher durch gemäßigtes Abdunsten zur Krystallisation bringen kann. Das kohlensaure Natron kann man, wie ich mich überzeugt habe, auf diese Weise nicht erhalten, sondern man gewinnt durch das Verdunsten nur gewöhnliches kohlensäuerliches.

Ich will hier das kohlensaure Kali nicht weiter beschreiben, da es hinreichend bekannt ist; ich bemerke bloß, daß es an der Luft weder zerfließt, noch Feuchtigkeit anzieht. Wenn man aber, nach der Sättigung einer gewissen Menge Kali mit Kohlensäure, und nach Absonderung des ersten neutralen Anschusses, mit dem Abdampfen der überstehenden Lauge, die schon alkalisch geworden war, fortfährt, so erhält man einen zweiten Anschuß, der schon ein kohlensäuerliches Kali ist, und so nimmt mit fortgesetztem Abdampfen und Krystallisiren das Verhältniß der Kohlensäure immer mehr ab, und man erhält kohlensäuerliche Verbindungen, die immer stärker die Eigenschaft haben, zu zerfließen.

Behandelt man ferner ein gewöhnliches kohlensäuerliches Kali mit Alkohol, wie ich in der oben citirten Abhandlung angegeben habe, so bewirkt derselbe die Abscheidung eines gewissen Antheils reinen Kali *); aber seine Wirkung ist nicht stark genug, um so viel abzuscheiden, daß das übrige in neutralem Zustande zurück bliebe. Das Salz, welches man so erhält, krystallisirt, wie das kohlensaure Kali; es ist aber nur ein kohlensäuerliches, das an der Luft zerfließt.

---

*) Nach Lowitz's (von Crell's chemische Annalen, 1800. I. 101.) und Rose's (die obenangeführte Abhandl.) Beobachtungen, findet dies doch nicht Statt. Schon Bergmann war der Meinung, daß im gewöhnlichen Weinsteinsalz die ganze darin enthaltene Menge der Kohlensäure mit dem ganzen Antheile des Kali verbunden sey (Dissert. de acido aëreo, Opusc. T. I. p. 18.). Ceterum alcali tartari siccum in centenario raro ultra 23 aëris fixi, 5 aquae, 2 terrae silicae et alcali puri 70 continere solet, quarum circiter 15 in statu perfecto caustico essent, si 25 aëris fixi a 55, quibus saturandis sufficiunt, totae quantae receptae fuissent; cum vero aequalis fere sit distributio, quaelibet adhuc sui ponderis circiter 0,09 desiderat. Daß sich, wie Berthollet vorhin behauptet, Krystalle von kohlensaurem Kali darstellen lassen, die stufenweise in ihrem Kohlensäuregehalt abweichen, daran zweifle ich eben so sehr, als es nach Rose's oben angeführter Erfahrung beim Natron nicht Statt findet. Lowitz bemerkt (s. die citirte Abhandl. S. 100.), daß aus einem gewöhnlichen Kali, wenn es einige Zeit an der Luft gelegen, Krystalle von kohlensaurem Kali anschießen, und daß sich kohlensaures und kohlensäuerliches Kali durch die Krystallisation leicht von einander scheiden lassen; und ich füge nach mehrmaligen Beobachtungen hinzu, daß auch das kohlensäuerliche Kali, als solches, in schönen großen, aber ganz anders geformten Krystallen anschießt, wenn man eine in höherer Temperatur bereitete Auflösung ruhig in niederer Temperatur stehen läßt, wonach hier also dieselben Verhältnisse Statt finden, wie oben vom kohlensauren und kohlensäuerlichen Natron angegeben worden. G.

Bei der Sättigung des Kali und Natron mit Kohlensäure zeigte sich dieser Unterschied, daß die Flüssigkeit, die ersteres aufgelöst enthielt, nicht die alkalischen Charactere verlieren konnte, obgleich sie bei bedeutendem Druck keine Kohlensäure mehr absorbiren wollte, wogegen die Natronauflösung zuletzt sogar die Anzeigen von Acidität gab; dem ungeachtet gab erstere durch Verdunsten und Krystallisiren wahres kohlensaures Kali; letztere hingegen, obgleich sie Säure zeigte, gab nach dem Verdunsten durch die Krystallisation nur ein Salz, welches alkalisirte. Erstere giebt durch abgesetztes Verdunsten Anschüsse, deren Alkalität allmählig zunimmt; letztere geht schnell in ein Salz über, welches das Bestandtheilverhältniß des gewöhnlichen kohlensäuerlichen Natron hat*). Ich schreibe diese Verschiedenheit einer größern Neigung des kohlensauren Kali, durch die gegenseitige Wirkung der integrirenden Moleculen dieses Salzes den neutralen Zustand zu behaupten, zu; und einer größern Neigung des kohlensäuerlichen Natron, das Bestandtheilverhältniß zu behaupten, welches es in diesem Zustande hat; dadurch erkläre ich auch die Verschiedenheit, die mir das Kali und Natron bei der Behandlung mit Ammonium zeigten.

§. 4.

Von den kohlensauren Alkalien als Reagentien.

Die Salze, welche durch die Sättigung der alkalischen Basen mit verschiedenen Säuren bis zum Neutralitätspunkte gebildet werden, enthalten alle diese Säuren in einem Verhältniß, welches der Sättigungscapacität der Basen entspricht, so daß, wenn irgend eine in Vergleich mit einer andern nur halb so viel von einer Säure erfor-

*) Hier scheint sich doch Berthollet gegen das §. 1. Gesagte selbst zu widersprechen. G.

dert, um zur Neutralität zu gelangen, sie dazu auch nur halb so viel von einer andern Säure nöthig haben wird.

Es folgt daraus, daß das kohlensaure Natron, so wie das kohlensaure Ammonium und Kali dieselben Resultate geben müssen, wenn man sie, z. B., zu einem neutralen Salze mit kalkerdiger Base mischt, denn in diesem Falle, wo kein dreifaches Salz entsteht, befindet sich diese Base nach der Vermischung ebenfalls in neutralem Zustande. Die Erfahrung bestätigt dieses:

Gießt man von einer Auflösung eines der drei genannten kohlensauren Alkalien zu einer sehr verdünnten Auflösung von neutralem salzsauren Kalk, so bleibt die Flüßigkeit durchsichtig wie vorher; auf Zuthun einer größern Menge ist sie Anfangs noch durchsichtig, nachher trübt sie sich ein wenig und setzt, wenn man sie in einem verschlossenen Gefäße hält, einen geringen Satz ab; nachdem dies geschehen, bleibt sie fernerhin immer durchsichtig, obgleich nur eine sehr kleine Menge von Kalk aus der Verbindung sich niedergeschlagen hat. Aehnliche Erscheinungen erhält man mit dem kohlensauren Baryt: der Niederschlag, welcher entsteht, rührt von einer kleinen Menge kohlensäuerlichem Baryt her, der sich abscheidet, indem er in der Flüßigkeit ein kleines Uebermaß von Kohlensäure läßt; denn, thut man vorher zu jener einen kleinen Ueberschuß von dieser Säure, und ist sie hinlänglich verdünnt, so entsteht kein Niederschlag, und finge einiger an zu entstehen, so stellt man die Durchsichtigkeit auf einige Zeit durch Umschütteln wieder her.

Man sieht hieraus, daß man die Fällung der erdigen Substanzen durch das kohlensaure Natron, Ammonium und Kali nur daher nicht unterschieden hat, weil man auf sehr verschiedenen Sättigungsstufen befindliche kohlensäuerliche Verbindungen als kohlensaure anwandte; man mußte also sehr verschiedenartige Niederschläge erhalten, je nach dem Sättigungszustande eines jeden Al-

kali, und, wenn man z. B. Kalk fället, so ist dieser nie kohlensaurer, sondern kohlensäuerlicher von sehr veränderlicher Beschaffenheit, nach dem jedesmahligen Gehalt des Fällungsmittels an Kohlensäure.

Eben so sind auch die in der Natur vorkommenden Verbindungen der Kohlensäure mit dem Kalk weit davon entfernt, wirklich kohlensaurer Kalk zu seyn: nach Kirwan's Analyse, die mir sehr genau zu seyn scheint, enthalten diese kohlensäuerlichen Verbindungen: Kohlensäure 45; Kalk 55. In dem nach den gewöhnlichen Verfahrungsarten angestellten Versuche kann man kein Wasser wahrnehmen, welches Bergmann darin auf 0,11 gesetzt hatte *).

Merkwürdig ist es, daß diese kohlensäuerlichen Kalkarten alle dasselbe Verhältniß von Kohlensäure, oder doch nur mit kaum merklichen Abweichungen, zu haben scheinen. Man muß diese Gleichförmigkeit dem Einfluß zuschreiben, den die Figur der integrirenden Molecülen äußert; aber man übereile sich nicht, eine allgemeine Folgerung daraus zu ziehen: das kohlensäuerliche Natron scheint eine ähnliche Neigung zu haben, in Hinsicht des Verhältnisses, in welchem man es zusammengesetzt findet, standhaft zu seyn; demungeachtet hat Klaproth's Beobachtung gezeigt, daß es auch in der Natur auf sehr abweichenden Sättigungsstufen vorkomme.

Herr Fourcroy hat sehr richtig bemerkt **), daß die Alkalien auf die schwefelsaure Talkerde nach der Menge von Kohlensäure, die sie enthalten, und der Menge von Schwefelsäure, die sie zu sättigen vermögen, eine verschiedene Wirkung zeigen, so daß die Talkerde entweder aufgelöst bleibt, oder sich in pulveriger Form absetzt,

---

*) Man vergleiche Bucholz's Versuche im N. allg. Journal d. Chem. Bd. 4. S. 410 f. G.

**) Annales de Chemie, T. II.

oder zu regelmäßigen Krystallen anschießt, nach Verhältniß der Kohlensäure, die sich damit unter gegebenen Umständen verbinden kann; er beschreibt die Krystalle, die man durch Fällung der schwefelsauren Talkerde durch kohlensaures Ammonium und Aussetzen der Flüßigkeit an die Luft, erhält: er fand darin eine weit größere Menge von Kohlensäure, als die von andern Chemikern in der auf andern Wegen erhaltenen kohlensäuerlichen Talkerde, die darin sehr veränderlich ist, angegebene; 100 Theile davon gaben ihm:

Talkerde	25
Kohlensäure	50
Wasser	25

100 Theile Talkerde verbinden sich also mit 200 Theilen Kohlensäure; aber dieses Verhältniß ist, wie man sehen wird, noch nicht so groß, als zur Bewirkung der Neutralität erforderlich ist.

Ich sättigte Wasser, worin ich kohlensäuerliche Talkerde gethan hatte, mit Kohlensäure: es löste sich dadurch eine sehr beträchtliche Menge der Erde auf; die Flüßigkeit röthete die Lackmustinctur etwas, auf das Lackmus- und Fernambuckpapier brachte sie keine Wirkung hervor, den Veilchensyrup grünte sie. Ich erhielt aber auf diese Weise keine Krystalle. Ich bemerke nur noch, daß diese Auflösung jene starke Bitterkeit besaß, welche die Auflösungen der Talkerde auszeichnet, da Hr. Fourcroy anführt, daß die von ihm beschriebenen Krystalle fast keinen Geschmack hatten.

§. 5.

Von der Sättigungscapacität der Kohlensäure.

Bergmann, durch dessen Genie die wissenschaftliche Chemie so große Fortschritte machte, der aber, wie

die meisten, die einen neuen Weg einschlagen, aus seinen Beobachtungen einige voreilige Folgerungen zog, setzte als Grundsatz fest, daß die einfachen Salze, je stärker sie sind, allgemein um so weniger von der Substanz, mit welcher sie sich verbinden, zur Sättigung bedürfen. Er gründete diese Meinung vorzüglich auf das Verhalten der Kohlensäure, die, nach seinen Versuchen, sich in geringerer Menge mit den alkalischen Basen verbindet, als die Schwefelsäure, die Salpeter- und Salzsäure.

Es muß auf den ersten Blick Allem, was man sonst bei der Wirkung der natürlichen Kräfte bemerkt, ganz entgegen erscheinen, daß der Erfolg einer Kraft um so kleiner seyn solle, je größer diese Kraft ist; denn, wenn man behauptet, daß die Schwefelsäure weniger als eine andere Säure von einer Base erfordere, um zur Neutralität zu gelangen, so sagt man damit: daß eine geringere Menge Base das Verschwinden ihrer characterischen Eigenschaften, das unmittelbare Resultat der Neutralisirung, bewirke. Aber der Schein, worauf sich dieses Raisonnement stützt, verschwindet, nach den im vorigen Paragraphen beschriebenen Versuchen, wenn man nur einen wirklich vergleichbaren Punkt zur Bestimmung der Verhältnißmengen wählt, und dieser ist der Zustand der Neutralität *).

Herr Fourcroy hat Bergmann's Meinung angenommen; er druckt sich folgender Gestalt bei Aufstel-

---

*) Auffallend bleibt aber doch die Anomalie, daß Baryt, Strontian und Kalk in ihrem kohlensäuerlichen Zustande gar keine alkalischen Eigenschaften zeigen, (neutral zu seyn scheinen), wie Kali, Natron und Ammonium, obgleich die beiden erstern im reinen Zustande doch auch einen sehr hohen Grad von Auflöslichkeit und alkalischer Reaction besitzen: ein Umstand, den Hermbstädt, als er sie nicht zu den Alkalien gezählt wissen wollte, (Scherer's Journal, Bd. 7. S. 607 f.), wohl vorzüglich in Gedanken gehabt haben mag. G.

lung seines neunten Gesetzes der Mischungsverwandtschaft aus: „Je größere Anziehung Körper zu andern „Körpern haben, eine desto geringere Menge bedürfen „sie davon zur Sättigung" (Système des connoissances chimiques, T. I.); und wo er von den kohlensauren Verbindungen handelt (T. IV.): „Es ist bei den Salzen ein „allgemeiner Grundsatz in der Chemie, daß, je schwächer „die einen oder die andern ihrer Bestandtheile, Säuren „und Basen, sind, desto mehr die Säuren (geht man „von diesen aus) von den Basen, oder (wenn man die „Basen betrachtet) diese von den Säuren erfordern".

Nähme man diesen Grundsatz an, so müßte man ihn nothwendig entweder auf die Säuren oder auf die alkalischen Basen beschränken, denn das Umgekehrte kann nicht Statt finden; im Geiste jenes Prinzips würden wir sagen: das Kali erfordert weniger von irgend einer Säure, als das Natron, es ist demnach eine stärkere Base; sagen wir aber, daß eine Säure weniger vom Natron erfordert, als vom Kali, so müssen wir darnach das Natron als stärker annehmen *).

Aber beide Voraussetzungen können nicht in Hinsicht auf die Kohlensäure bestehen, die man für eine schwächere

---

*) Bergmann, und nach ihm Fourcroy, sagt:
Eine schwächere Base nimmt mehr von der Säure auf.
Eine schwächere Säure nimmt mehr von der Base auf.

Z. B. 100 Kohlensäure sättigen 110 Kali
72 Natron
50 Talkerde
36 Ammonium.

Das Ammonium, als die schwächste Base (im alten Sinne nämlich), nimmt also die größte Menge Säure auf; ferner:

100 Baryt erfordern 28,20 Kohlensäure (Klaproth)
32,18 Salzsäure (Rose)
48,63 Schwefelsäure (Bucholz);

die Kohlensäure, als die schwächste Säure, nimmt die größte Menge Base auf.

Säure, als die Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure ansieht, da es dargethan ist, daß davon eine größere Gewichtsmenge erfordert wird, um die alkalischen Basen in den Zustand der Neutralität zu versetzen; von einer andern Seite erfordert das Natron zu seiner Sättigung mehr Schwefelsäure als Salzsäure, die man doch als eine schwächere Säure ansieht.

§. 6.

Von den Verhältnissen der Bestandtheile in den Verbindungen.

Indem ich die Erfolge der chemischen Wirksamkeit untersuchte, wurde ich nothwendig auch darauf geleitet, mich mit den wechselseitigen Verhältnissen, in welchen Körper sich verbinden können, zu beschäftigen: ein Gegenstand, der, obgleich er mit den Begriffen von der Verwandtschaft aufs engste verbunden ist, die Aufmerksamkeit der Chemiker doch nur wenig auf sich gezogen hatte. Das Resultat meiner Untersuchung war, daß die chemische Wirksamkeit nicht für jede Art von Verbindung

---

Berthollet hingegen sagt erstlich:

Natron nimmt mehr auf von einer Säure, als Kali, ist also schwächer: und nachher:

eine Säure nimmt weniger vom Natron auf, als vom Kali, demnach muß das Natron stärker seyn.

In dem letzten Satz ist aber offenbar kein Vergleichungspunkt, (indem die Säure mit Säuren verglichen werden müßte), und er ist bloß eine Umkehrung des erstern, denn wenn Natron mehr von einer Säure aufnimmt, als das Kali, so muß dieselbe Säure auch weniger vom Natron als vom Kali aufnehmen, und es kann hier kein Widerspruch seyn, sondern der zweite Satz ist umgekehrt wahr.

Hiernach ist auch das in dem nächstfolgenden Absatz von Berthollet Gesagte zu beurtheilen. Man vergl. auch Schuster's System der dualistischen Chemie, Bd. 1. S. 68—69. G.

auf einen bestimmten Punkt beschränkt sey, sondern daß, nachdem sie auf den vermeintlichen Sättigungspunkt gekommen, sie oft noch andere, in den Verhältnißmengen abweichende, Verbindungen bilden könne, und daß überhaupt die chemische Wirksamkeit einer Substanz ins Unendliche fortgehe, bis irgend ein Hinderniß, das sie nicht mehr fähig ist zu überwinden, ihren Erfolg aufhebt.

Ich fand indessen, daß es Verbindungen gebe, deren Verhältnißmengen unveränderlich sind, wie das Wasser und das Ammonium; andere, die nur auf zwei Stufen vorzukommen scheinen, wie die Verbindung des Sauerstoffs mit dem Quecksilber. Ich bemerkte ferner, daß bei einer beträchtlichen Anzahl von Verbindungen die gegenseitige Wirksamkeit bestimme, daß gewisse Verhältnisse leichter als andere eintreten, daß die Verbindung in diesen Verhältnissen beständiger ist, und daß selbst manche Verhältnisse ausgeschlossen werden. Dem zu Folge untersuchte ich, welche Eigenschaften das Streben zur Verbindung so beschränken könnten, und ich glaubte, die Hauptursache in der Verdichtung, welche die in Verbindung tretenden Substanzen erleiden, und die bei gewissen Verhältnißmengen stärker ist, als bei andern, zu finden, so wie in der Figur der Massentheilchen der Verbindungen, die in den festen Zustand übergehen; aber andere Ursachen können zu diesem Erfolge mitwirken, und ich habe den auf letztern Umstand gegründeten Erklärungen keinen größern Werth beilegen wollen, als sie haben dürfen; ich bin selbst in der Anwendung dieser Grundsätze auf die Oxydation der Metalle und die Auflösungen derselben sehr behutsam gewesen, weil der Oxydationsgrad und der davon abhängende Zustand der Auflösungen durch die Umstände bei der Operation, die wir zu Ausmittelung derselben anstellen, sehr oft abgeändert werden kann.

Herr Proust hat meine Meinungen über diesen Gegenstand bestritten: es hat mir ein wahres Vergnügen gemacht, sie von einem so scharfsinnigen Beobachter der Kritik unterworfen zu sehen, denn Meinungen, die auf eine Menge von Thatsachen, die unter sich verglichen werden müssen, gestützt sind, können erst nach einer sehr gründlichen Untersuchung als fest bestimmt angesehen werden.

Ich habe mich die vom Herrn Proust aufgeworfenen Zweifel in einigen, ins Journal de Physique eingerückten, Aufsätzen *) zu heben bemüht. Ich nehme den Gegenstand hier wieder auf, weil die Beobachtungen, die ich vorlege, mit unserm Streite in unmittelbarer Beziehung stehen. Zuvor muß ich aber Herrn Proust's Grundsätze den Lesern ins Gedächtniß rufen:

Seine Meinung ist nicht einfach; er modificirt sie nach den Umständen, auf welche er sie anwendet.

Er nimmt an: 1. daß eine Verbindung gleich von Anfang an vollständig sey, worüber er folgender Maßen sich ausdruckt: „Setzt man geschmolzenes Kali der freien „Luft aus, so wird jedes Molekul von Kohlensäure, das „damit in Berührung kommt, augenblicklich von derje„nigen Anzahl alkalischer Molekule, die jenes zu einem „Carbonat umändern sollen, aufgenommen. Es ist hier „die Anziehung vorhanden, das weiß man: diese wacht, „sie sorgt für ein bestimmtes Verhältniß. Durch diese „Verbindung kommen nun neue Antheile von Carbonat „in das Kali, aber eines vollständigen Carbonats **); „diese Antheile von Säure vertheilen sich nicht, wie man „glauben könnte, in dem Maße, wie sie ankommen,

*) Siehe dieses Journal, Bd. 1., S. 153 fg. G.

**) Nämlich eines vollständigen gewöhnlichen Carbonats, oder eines kohlensäuerlichen Kali; denn dieses hat Proust hier nur im Sinn. G.

„unter alle Molekuls des Kali, um sie so durch alle Grade „zwischen o und dem Sättigungspunkt zu führen; die „Analyse zeigt uns, daß die Sachen so nicht vor sich „gehen."

„Man zerlege Kali, welches Kohlensäure angezogen, „oder dem man einige Tropfen Schwefelsäure, Salpeter- „säure ꝛc. zugesetzt hat, man wird darin nur gesättigtes „kohlensäuerliches, schwefelsaures, salpetersaures Kali fin- „den, und alles übrige Kali wird sich auf o befinden; d. h. „jedes Molekul von Kali, Erde, Oxyd, welches sich ne- „ben einer Säure befindet, zieht weder die Hälfte, noch „ein Viertel von der Menge an, die es davon zur Sätti- „gung bedarf: im Augenblick der Berührung selbst bildet „es sich zur vollständigen Verbindung, in den Verhält- „nissen, welche seine Verwandtschaften ihm vorschrei- „ben."

Proust behauptet 2. daß es in den Verbindungen ein Maximum und ein Minimum gebe, und alle dazwischen liegenden Grade ausgeschlossen seyen: beson- ders auf die Metalloxyde und die metallischen Salze scheint er diesen Grundsatz anzuwenden, den man immerhin gel- ten lassen kann, wo es nicht auf eine strenge Angabe des Zustandes eines Oxydes oder einer Verbindung an- kommt *);

3. daß die Verbindungen, deren Verhältnißmengen fest bestimmt sind, sich mit einem Ueberschuß eines der Bestandtheile, in unbestimmter Progression, vereinigen können, ohne aber die Charactere anzugeben, die das Product dieser zweiten Art von Verbindung auszeichnen. Man sieht, daß bei dieser letztern Distinction es schwer

---

*) Man sehe dieses Journals Bd. 1. S. 166. die Anm. G.

halten würde, ihm eine Beobachtung entgegen zu setzen, die er nicht zu erklären wissen würde *).

Ich will mich hier darauf einschränken, den ersten Satz zu prüfen, den Herr Proust ausschließlich auf die Verbindungen der Säuren mit den Alkalien anzuwenden scheint: die Analyse, die er dafür anführt, zeigt gerade das Gegentheil von dem, was er behauptet: war das Kali nur mit einem Antheile von Kohlensäure verbunden, so wird Herr Proust diesen kleinen Antheil von kohlensaurem Kali, dem er eine isolirte Existenz zuschreibt, nie anders abscheiden können, als durch Anwendung zusammengesetzter Verfahrensarten und durch die Wirkung von Substanzen, die vermittelst ihrer Verwandtschaft die Abscheidung alles dessen, was der kohlensauren Verbindung fremd ist, herbeiführen konnten. Selbst Alkohol, den man anwendet, kann sich nicht des sämmtlichen Kali bemächtigen; es entsteht eine Theilung, nach welcher das kohlensaure Kali einen Ueberschuß von Kali behält, der

*) Proust hat, meines Wissens, jenen Satz nicht allgemein aufgestellt, da sehr viele Verbindungen, wegen physischer Beschaffenheiten, keinen Ueberschuß des einen oder des andern Bestandtheils aufzunehmen fähig sind. Er hat bloß behauptet, daß, wenn ein solcher Fall Statt findet, der Ueberschuß nicht in wirklicher Verbindung, sondern nur in Auflösung befindlich sey, und auf irgend eine Art fortgeschafft werden könne, ohne die eigentliche Verbindung anzugreifen. So kann man z. B. zu einer Auflösung des (alkalinischen) phosphorsauren Natron noch mehr Natron hinzusetzen, aber durch Krystallisation bekommt man das vorige rhomboidalische Salz mit seinen bestimmten Eigenschaften, Verhältnißmengen rc. wieder. Bestimmte Charaktere konnte Proust von einer Auflösung nicht geben, da eben er sagt, daß sie solche nicht hätte (S. d. Journ. Bd. 1. S. 167. d. Anm.). Der letzte Punkt, „daß man Proust schwerlich eine Beobachtung würde entgegensetzen können rc.“ ist sehr richtig, weil hier über etwas gestritten wird, was durch äußere Anschauung nicht ausgemacht werden kann, nämlich über den innern Zustand eines Gemisches. G.

ihm zwar zu krystallisiren gestattet, aber die Krystalle sind zerfließlich und nicht das wahre kohlensaure Kali. Nimmt man eine mit der möglichst kleinsten Menge Wasser gemachte Auflösung von kohlensäuerlichem Natron, damit die Kohlensäure nicht durch das Wasser der Auflösung zurückgehalten werden könne, so bewirkt der kleinste Tropfen Säure darin ein Aufbrausen; wäre nun aber das kohlensaure Natron isolirt vom überschüssigen Natron in der Auflösung vorhanden, so müßte die Säure sich wohl zuerst mit dem letztern verbinden, ehe sich das erstere zersetzte *).

Ich vermuthe, daß H. Proust das kohlensäuerliche Natron und das kohlensäuerliche Ammonium als vollständige Verbindungen angesehen, und darin bis jetzt nicht reines und kohlensaures Alkali unterschieden hat. Diese Verbindungen enthalten jedoch nur eine kleine Menge von der Säure, welche erforderlich ist, und die sie zu ihrer Neutralisirung aufzunehmen vermögen.

Die drei Alkalien verbinden sich, wie ich gezeigt habe, mit der Kohlensäure in Verhältnißmengen, die eine allmählige Progression zu befolgen scheinen, obwohl diese Verbindungen geneigter sind, bei bestimmten Verhältnis-

*) Gegen diese Einwendung wird sich Proust siegreich vertheidigen können. Das krystallisirbare kohlensäuerliche Natron und Kali (vom kohlensauren spricht er nicht) sind ihm wahre (und für diese bestimmte Stufe vollständige) Verbindungen, die stets mit denselben Eigenschaften und mit denselben Verhältnißmengen dargestellt werden. Alkohol scheidet stets dasselbe Product ab, und vermag nachher nichts weiter darauf; aus einer kohlensäuerlichen Natronlauge, die etwas ätzendes Natron enthält, krystallisirt stets dasselbe kohlensäuerliche Natron. (Proust versteht unter Ueberschuß nicht den über den neutralen Zustand, sondern überhaupt den über jede sich gleichbleibende Verbindung mit bestimmten Verhältnißmengen.) Aber wenn man auch, wie Berthollet in dem folgenden Satze will, in dem kohlensäuerlichen Kali und Natron kohlensaures und reines Kali und Natron unter-

fen stehen zu bleiben: die daraus entstehenden Salze sind krystallisirbar, zerfließlich, verwitternd oder luftbeständig, besitzen einen verschiedenen Grad von Auflöslichkeit und eine bestimmte Wirkung auf andere Substanzen, je nach den Verhältnißmengen ihrer Bestandtheile. Alle diese Eigenschaften scheinen mir mit H. Proust's Meinung nicht vereinbar zu seyn. Aber man wird gleich sehen, daß die Kohlensäure nicht die einzige ist, welche die Eigenschaft besitzt, Verbindungen zu bilden, deren Verhältnißmengen unbestreitbar veränderlich sind.

§. 7.

Von einigen säuerlichen und alkalinischen Verbindungen.

Als H. Proust den Ausspruch that, daß die Verbindungen der Säuren mit den Alkalien unmittelbar vollständig seyen, dachte er gar nicht an die in der Chemie sehr gemeinen Salze mit überschüssiger Säure, als die mit Sauerkleesäure, Weinsteinsäure, Phosphorsäure, die

---

scheidet, so darf Proust dann Lowitz's bekannte Bereitungsmethode des kohlensauren Kali (v. Crell's Annalen, 1800. I. 29 fg.) als einen Beweis ansehen, daß allerdings eine Säure sich mit dem angenommenen reinen Kali zuerst verbinde. Daß es nicht auch (unter gleichen Umständen, gleicher Concentration) beim kohlensäuerlichen Natron geschieht, muß Berthollet aus seinen eigenen Sätzen erklärlich finden: er bemerkt oben, daß das kohlensäuerliche Natron eine Tendenz habe, in diesem Zustande zu beharren, (wie ich beobachtet habe, wird das durchströmende kohlensaure Gas auch weit langsamer von einer Lauge des kohlensäuerlichen Natron, als des kohlensäuerlichen Kali absorbirt), und aus dem kohlensauren in jenen zurückzutreten, daher das kohlensaure Natron die Kohlensäure leicht fahren läßt. Dazu kommt nun die in demselben Maße wirksamere Tendenz der Kohlensäure, die Gasform anzunehmen, oder zu behaupten. G.

die von denselben neutralen Verbindungen sehr ausgezeichnet verschieden sind, ohne daß ich einzusehen vermag, nach welcher annehmlichen Erklärung man sagen kann, daß dergleichen Verbindungen unmittelbar vollständig seyen, und nur bei einerlei Verhältnißmengen stehen bleiben *).

Ich habe gezeigt (Essai de Statique chimique T. I. p. 356. und N. a. J. d. Ch. Bd. 6. S. 481. Anm.), daß das

*) Man sollte meinen, hier vielmehr sehr sprechende Erscheinungen für Proust's Annahme zu finden: thut man zu gesättigten Auflösungen von Weinsteinsäure, Sauerkleesäure eine Auflösung von Kali, so fallen Krystalle von Weinsteinrahm, von Sauerkleesalz zu Boden, die stets gleich sind; thut man zu gesättigten Auflösungen der neutralen Verbindungen irgend eine Säure, so fällt wieder dasselbe Sauerkleesalz, derselbe Weinsteinrahm nieder. Thut man zu den Auflösungen der genannten sauren Salze noch mehr Sauerkleesäure oder Weinsteinsäure hinzu, so wird durch Krystallisation, oder durch Zusatz von Alkohol doch nur wieder derselbe Weinsteinrahm, dasselbe Sauerkleesalz erhalten. Der Einwurf, daß diese Erfolge durch die größere Krystallisirbarkeit, Unauflöslichkeit ꝛc. bewirkt werden, ist bei dem Standpunkt, auf welchen sich Proust nun einmahl versetzt hat, nicht triftig.

Die folgenden Beispiele, wie das vom sauren schwefelsauren Natron, beweisen auch nichts gegen Proust, da er gar nicht zu läugnen meint, daß es Verbindungen mit verschiedenen Verhältnißmengen derselben Bestandtheile gebe, und daß unter diesen Verbindungen deren nicht mit einem Ueberschuß des einen Bestandtheils (über den neutralen Zustand) existiren können, sondern bloß das behaupten will: daß, wenn diese (neutrale oder nicht neutrale) Verbindungen aus irgend einer Auflösung durch irgend einen chemischen Proceß geschieden werden, es stets mit denselben Verhältnißmengen, derselben äußern und innern Beschaffenheit geschehe, und daß derjenige Antheil des einen Elements, der über seine Verhältnißmenge (womit sie neutral oder nicht neutral seyn mag) vorhanden ist, sich nicht in Verbindung, sondern nur in Auflösung befinde, oder auch, daß die Verbindung, als solche, in einem der Elemente sich auflösen könne. Uebrigens wäre es zu wünschen, daß Berthollet's Versuche über die Progression des Säuregehalts des sauren schwefelsauren Kali verificirt würden. G.

saure schwefelsaure Kali in Hinsicht seines Säureüberschusses ins Unbestimmte variiren könne, und daß es dieselbe Bewandtniß mit dem sauren phosphorsauren Kalk und dem sauren schwefelsauren Natron habe. Dieses letztere, von welchem ich glaubte, daß es bei einem beträchtlichen Säureüberschuß nicht verwittern könne, zeigt diese Eigenschaft wirklich, wenn man es lange genug der Luft ausgesetzt läßt. Ich frage nun, wie ein Salz, welches diese Säure nicht in wirklicher Verbindung hielte, an der Luft verwittern, d. h., sein Krystallwasser fahren lassen und hygrometrisch trocken werden könnte, da die Schwefelsäure so mächtig Feuchtigkeit anzieht?

Analogisch muß man schließen, daß diejenigen sauren Salze, deren Variationen man noch nicht untersucht hat, in den Verhältnißmengen der überschüssigen Säure, die sie zurückhalten, ebenfalls Verschiedenheiten zeigen werden.

Das phosphorsaure Natron kann nicht bloß mit Ueberschuß von Natron, sondern auch mit einem von Säure krystallisiren, so daß man krystallisirbare salzige Verbindungen mit jeder Eigenschaft, im neutralen Zustande oder mit einem veränderlichen Ueberschuß von Säure oder von Alkali, haben kann. Aber die Verbindungen dieser Säure wollen wir gleich anderweitig betrachten.

§. 8.

Beobachtungen über die phosphorsauren Verbindungen.

Als ich diese Abhandlung vorlas, führte ich an, daß ich in wiederholten Versuchen durch das von Fourcroy und Vauquelin angegebene Verfahren, die in den Knochen befindliche Talkerde zu scheiden *), keine merk-

*) Vgl. das N. allg. Journ. d. Chem. B. 1. S. 557. G.

liche Menge schwefelsaure Talkerde hätte erhalten können: die bestimmte Versicherung meiner Mitbrüder indessen erlaubt mir keinen längern Zweifel an ihrem Resultate *); ich schränke daher meine Bemerkungen auf dasjenige ein, was die gegenseitige Wirkung des Kalks, des Kali und der Phosphorsäure betrifft.

Ich hatte (Recherches sur les lois de l'affinité — Fischer's Uebersetzung S. 18.) angeführt, daß, wenn man 2 Theile Kali mit 1 Theile phosphorsauren Kalk bis zur Trockne sieden läßt, das Kali dem Kalk eine unbestimmte Menge Phosphorsäure entziehe, und nach den Herrn Fourcroy und Vauquelin scheidet das Kali Kalk von der Phosphorsäure ab, aber nur in geringer Menge, und bloß, wenn das Kali in großem Verhältniß angewandt wird, während der Kalk die Phosphorsäure dem Kali vollständig entzieht **).

Theodore de Saussure hat über diesen Gegenstand bestimmte Versuche angestellt ***): 300 Theile Kali, in doppelt so viel Wasser aufgelöst, nahmen 16 von 25 Theilen phosphorsauren Kalk auf; ein anderer auf trocknem Wege angestellter Versuch gab ein ähnliches Resultat. Man sieht also, daß der phosphorsaure Kalk zum großen Theil vom Kali aufgelöst werden könne: Herr de Saussure scheint mir indessen den Vorgang in dieser Sache nicht deutlich eingesehen zu haben, weil er nicht auf die erfolgende Veränderung der Verhältnißmengen gemerkt hat. Ich will hier das Resultat meiner Beobachtungen mittheilen.

*) Vgl. auch Berzelius in d. Journ. oben S. 1 fg. G.

**) Annales du Muséum, Cah. 36.; Annales de Chimie, T. XLVII.; N. allgem. Journ. d. Chem. B. 1. S. 559.

***) Recherches chimiques sur la végétation, p. 324. (S. dieses Journal, Bd. 2. S. 698—702.)

Die Kalilauge entzieht, auch wenn sie nur in geringer Menge angewandt wird, dem phosphorsauren Kalk, eine gewisse Menge Phosphorsäure, wie man sich leicht überzeugen kann, wenn man sie nachher mit Säure sättigt und etwas salzsauren Kalk zuthut, da dann ein Niederschlag von phosphorsaurem Kalk entsteht: wendet man so nach und nach viel Kali an, so kann man dem phosphorsauren Kalk eine beträchtliche Menge seiner Säure entziehen; unter diesen Umständen aber nimmt das Kali keinen Kalk zugleich mit der Säure auf, wenigstens entdeckt ein sauerkleesaures Salz nichts davon, eben so wie das Kali, das man mit kohlensaurem Kalk kochen lassen, brausend wird, ohne indessen Anzeigen von aufgenommenem Kalk zu geben.

Wird aber das Kali in großem Verhältniß und in concentrirtem Zustande angewandt, wie in Saussure's Versuchen, so löst es zugleich Kalk auf aber in weit geringerem Verhältniß, als es von der Phosphorsäure aufnimmt, so daß dann zwei Verbindungen entstehen, eine, die aufgelöst bleibt und die Herr de Saussure kalischen phosphorsauren Kalk (Potasse phosphatée de chaux) nennt, und eine andere, die der Auflösung widersteht, und eine phosphorsaure Verbindung ist, die einen Theil Säure verloren hat oder phosphorsäuerlicher Kalk.

Saussure sagt, daß die erstere Verbindung, wenn man sie mit einer Säure neutralisirt, einen Theil Kalk zurückhält, den eine sauerkleesaure Verbindung nicht angiebt. Ich glaube, daß dieses nur in sehr geringem Maße der Fall seyn kann, und daß seine Meinung von der Voraussetzung komme, der ganze phosphorsaure Kalk, ohne daß sein Bestandtheilverhältniß sich änderte, werde aufgelöst, so daß es ihn Wunder nehmen mußte, nur eine so kleine Menge Kalk wieder zu erhalten; da doch das Verhalten der sauerkleesauren Verbindung nur darauf be-

ruht, daß das Kali den Kalk in weit kleinerem Verhältniß aufnahm, als die Phosphorsäure.

Hat man phosphorsaures Kali durch Kalkwasser gefället, und die abfiltrirte Flüßigkeit in den neutralen Zustand gebracht, so trübt sie sich mit einer sauerkleesauren Verbindung ein wenig, so daß demnach ein Antheil Kalk in dreifacher Verbindung zurückbleibt, und das von Saussure so genannte kalkerdige phosphorsaure Kali (Phosphate potassé de Chaux) bildet. Meine darüber angestellten Beobachtungen bestättigen die des Herrn de Saussure, ausgenommen, daß ich nicht bemerkte, daß, wie er angiebt, das Gemenge ganz durchsichtig bleibt, wenn man zu der Auflösung des phosphorsauren Kali 20 bis 30 Mal so viel, dem Volum nach, Kalkwasser gießt: ich fand im Gegentheil, daß die Flüßigkeit sich trübte, sogleich als man etwas Kalkwasser hinzuthat, und ich vermuthe, daß derselbe eine mit Salpetersäure bereitete Phosphorsäure angewandt haben wird, aus welcher nicht alle Salpetersäure ausgetrieben gewesen. Aber auch wenn man die reinste Phosphorsäure anwendet, findet man doch, daß sich jene dreifache Verbindung bildet, worin der Kalk indessen nur in geringem Verhältniß ist. Herr de Saussure hat ferner bemerkt, daß der durch Kalkwasser gebildete Niederschlag kein bloßer phosphorsaurer Kalk ist, sondern ein kalischer phosphorsaurer Kalk, der durch einen Ueberschuß von Kalkerde unauflöslich geworden ist.

Ich ließ phosphorsaures Kali mit gleich viel, dem Gewicht nach, Kalk kochen, d. h., mit einer viel größern Menge, als zur Neutralisirung der Phosphorsäure erforderlich war: die nach dem Sieden abfiltrirte Flüßigkeit wurde durch Kalkwasser reichlich gefället, theils durch die Wirkung des Kalks auf die Phosphorsäure, theils wegen der, durch das hinzugekommene Wasser, vermin-

derten Wirksamkeit des Kali. Nachdem die Flüßigkeit neutralisirt worden, und hierauf etwas salzsaurer Kalk zugesetzt wurde, trübte sie sich Anfangs nicht, allmählig aber entstand ein Niederschlag von phosphorsaurem Kalk; eine sauerkleesaure Verbindung, zu einem andern Theile der neutralisirten Flüßigkeit gesetzt, bewirkte einen weit geringern Niederschlag, als im vorhergehenden Falle entstanden war, so daß auch hier die Phosphorsäure in größerm Verhältniß vorhanden war, als der Kalk.

Man bemerkt also bei der Wirkung des Kalks auf das phosphorsaure Kali Erscheinungen, die denen bei der Wirkung des Kali auf den phosphorsauren Kalk entsprechen, nur mit dem Unterschiede, der von der verschiedenen Verwandtschaft der Basen zu der Säure, und von der Wirkung des Wassers auf die Verbindungen aus beiden abhängt.

Die eben dargelegten Thatsachen sind keinesweges, wie man in den angeführten Abhandlungen behauptet, ein ganz besonderer Fall, für welchen man die Macht der Massen aufrufen müßte: sie sind der unvollkommenen Zersetzung des phosphorsauren Kalks durch die Schwefelsäure ähnlich, die Herr Fourcroy in seiner Notiz in Erinnerung bringt*); der unvollständigen Zersetzung des weinsteinsauren Kalks durch Kali, die Vauquelin kennen gelehrt hat **); der unvollständigen Zersetzung des salzsauren Bleies durch Natron, worüber wir ebenfalls Vauquelin interessante Beobachtungen verdan-

---

*) S. die angeführte Abhandl. im N. allg. Journ. der Chem. Bd. 1. S. 558. und die Abhandl. über die Knochenerde selbst in Scherer's Journ. der Chem. Bd. 2. S. 699. G.

**) Annales de Chimie, T. XLVII. p. 147. und N. Berlinisches Jahrbuch der Pharmacie, Bd. 2. S. 280. und Süersen ebds. Bd. 4. S. 142 f. G.

ken*); einer großen Anzahl anderer Thatsachen endlich, die in meinen Untersuchungen über die Verwandtschaft aufgeführt sind. Ihre Theorie knüpft sich unmittelbar an den Satz von den veränderlichen Verhältnißmengen in den Verbindungen, wovon ich im Vorigen wieder mehrere Beispiele beigebracht habe, und an die Vorstellung, die man sich von der chemischen Verwandtschaft zu machen hat.

§. 9.

Charactere der Verwandtschaft.

Die verschiedenen Mengenverhältnisse, in welchen Substanzen in Verbindung treten können, und die Veränderungen, welche diese Verhältnisse durch die Wirksamkeit anderer Substanzen, nach der verschiedenen Stärke dieser Wirksamkeit, zu erleiden fähig sind, zeigen, daß der Erfolg, den die Verwandtschaft bewirkt, nicht auf einmahl vollständig seyn, noch unmittelbar gänzlich wieder aufgehoben werden könne, sondern daß man der Verwandtschaft eine Wirksamkeits-Sphäre zugestehen müsse, innerhalb welcher ihre Kraft im Verhältniß des Abstandes abnimmt, wiewohl letzterer für uns unmerklich ist.

Dieses Resultat ist der Vorstellung, die man sich über die Wahlverwandtschaft gemacht hatte, durchaus entgegengesetzt. Um die davon gefaßte Meinung zu untersuchen, folgte ich Schritt vor Schritt dem berühmten Bergman, den ich als den Urheber der herrschenden Meinung über die chemische Verwandtschaft betrachten mußte. Ich bemühete mich zu zeigen, daß die Fällungen, deren man sich zur Bestimmung der verschiedenen Verwandtschaftsgrade, und zur Anfertigung der Verwandtschaftstafeln, bedient hatte, eine trügliche Erscheinung

*) Annales de Chimie, T. XXXI. p. 3. Scherer's Allgem. Journ. d. Chem. Bd. 4. S. 51. G.

seyen, die vorzüglich von der verschiedenen Auflöslichkeit der Verbindungen herrühre, und daß die Erfolge, die man bei dem Basiswechsel zweier Verbindungen, einem Ueberschusse der trennenden Verwandtschaften über die ruhenden zuschrieb, gänzlich der verschiedenen Auflöslichkeit der Verbindungen, die sich in einem gegebenen Falle bilden können, zuzueignen seyen. Herr Fourcroy läßt sich indessen in der Einleitung zu seinem weitläufigen und gelehrten Werke (Syst. des Connais. chim. Discours préliminaire, p. LIII.) folgender Gestalt über meine Untersuchungen aus: „Diese Untersuchungen dürfen in den „Grundsätzen über die chemischen Verwandtschaften keine „Aenderung bewirken, indem die Gesetze der letztern nur „mit Voraussetzung bestimmter, sich gleichbleibender, ge„nau ausgemittelter Mengenverhältnisse, für bestimmte „Temperaturen, überhaupt für gegebene Fälle, festgesetzt „worden."

Hätte man die Festsetzung der Wahlverwandtschaftsfälle an genau bestimmte Mengenverhältnisse geknüpft, so würde man diesen Umstand bei der Schätzung der Wahlverwandtschaften mit in Anschlag gebracht haben: und hätte man jene Festsetzung auf eine solche Weise beschränkt, so wäre für die Erklärung der meisten von dieser Kraft abhängigen Erscheinungen nichts gethan gewesen. Ich sehe indessen nicht, daß man in Hinsicht auf die Verwandtschaft die Verhältnißmengen, welche in Verbindung treten, irgend in Betracht gezogen hätte, als etwa um jenen Grundsatz aufzustellen, dessen Ungenauigkeit ich §. 5. gezeigt habe. Bis auf diese Ausnahme etwa hat Herr Fourcroy selbst die Wahlverwandtschaften gar nicht so angesehen, denn bei Betrachtung des Vorganges bei der Einwirkung eines Körpers auf eine Verbindung, sagt er (T. I. p. 76.): „Diese beiden letztern Fälle sind es, wo „man mit Bergman die Kraft, welche die Zerse„tzung bewirkt, Wahlverwandtschaft nennen muß, weil

„dieser Erfolg gewisser Maßen bloß von einer Wahlanzie„hung zwischen einem der Bestandtheile der Verbindung „und dem hinzugesetzten dritten Körper herrührt."

Aus dieser letztern Stelle, die mit der vorhin angeführten schwer zu vereinigen ist, und aus den in seinem Werke verbreiteten Erklärungen sieht man, daß Herr Fourcroy über die chemische Verwandtschaft Bergman's Meinungen angenommen hat, abgesehen von dem, was er überflüßige doppelte Verwandtschaft nennt *), und daß er demnach, um das über meine Untersuchungen gefällete Urtheil zu behaupten, statt unbestimmter Aussprüche, in das Detail der Thatsachen, die ich der Wahlverwandtschaft entgegengesetzt, eingehen, oder die Fehler in den Urtheilen, die mich auf andere Folgerungen leiteten, aufweisen müsse.

Unterdessen, daß er diese Discussion anfängt, die den Fortschritten einer Wissenschaft, an der wir beide gleiches Interesse nehmen, nicht anders als nützlich seyn kann, werde ich in der weitern Auseinandersetzung meiner Meinung fortfahren.

---

*) Attraction élective superflue nennt Fourcroy solche, wenn bei Zersetzung einer Verbindung durch eine andere schon der eine Bestandtheil der letztern zur Zersetzung hinreichend wäre. So wird Bittersalz durch kohlensaures Kali, salzsaurer Baryt durch Glaubersalz zerlegt; aber Kali und Schwefelsäure würden die Zersetzung auch bewirkt haben; die Kohlensäure und das Natron waren hier also überflüßig. Aber durch Ammonium würde der salzsaure Baryt nicht gefället, sondern nur durch kohlensaures Ammonium: dies nennt F. eine nothwendige doppelte Verwandtschaft, à la manière, meint er, de Linnéus dans ses polygamies syngénésiques. Syst. des Conn. T. I. p. 79. und Wolff's Uebersetzung, Th. 1. S. 25. Richter machte ehedem auch diesen Unterschied: Ueber die neuern Gegenst. d. Chymie, 1. Stück, §. 24. und 40. vergl. mit 2ten Stücks §. 48. G.

§. 10.

Ueber die Bestimmung der Verwandtschaften verschiedener Körper.

Da die Säuren und Alkalien zwei zahlreiche Klassen von Substanzen bilden, deren gegenseitige chemische Wirksamkeit sehr mächtig ist, und da die Erfolge bei denselben leichter zu bestimmen und zu vergleichen sind, als bei den übrigen Substanzen, so sind es auch vorzüglich die Säuren und Alkalien, welche die Chemiker wählten, um die Gesetze der chemischen Wirksamkeit, oder die Charactere und Erfolge der Verwandtschaft kennen zu lernen.

Habe ich bewiesen, daß die Niederschläge, die andere Substanzen in einer Verbindung bewirken können, vorzüglich von einem verschiedenen Grade der Auflöslichkeit herrühren, und daß die bei Mischung zweier neutralen Verbindungen entstehenden bloß davon herzuleiten sind, (und ich denke Beweise dafür gegeben zu haben, die nicht zu widerlegen sind), so ist offenbar, daß alle Verwandtschaftsgrade, und alle Tabellen, die sie anschaulich machen sollten, sofern sie von jenen Fällungen abstrahirt waren, ohne Grund sind, und daß man, um sie zu bestimmen, zu einer andern Methode greifen müsse.

Es schien mir natürlich zu seyn, Kräfte nach den Erfolgen zu vergleichen, die sie unter gleichen Umständen zu bewirken vermögen, und die Stärke einer Säure durch die Sättigung zu messen, die sie in einem Alkali hervorzubringen fähig ist, indem man bei allen Säuren denselben Sättigungspunkt zur Norm nimmt. Der einzige aber, den man wählen kann, weil er der einzige genau vergleichbare ist, ist der, auf welchem die auszeichnenden Eigenschaften der Säuren und Alkalien durch ihre gegenseitige Reaction gleichmäßig verschwunden sind. Ich habe demnach die comparative Acidität der verschiedenen Säuren als in geradem Verhältniß mit der Gewichts-

menge irgend eines Alkali, die sie zur Neutralität zu bringen vermag, angesehen; und denselben Grundsatz auf die Alkalien anwendend verglich ich ihre respective Stärke nach den Mengen von Säure, die sie sättigen konnten.

Vor mir hat Herr Richter diese Methode angewandt, die Folgerung daraus indessen nur in Hinsicht auf die Säuren gezogen und im Gegentheil die Basen für so viel stärker angesehen, in je größerem Verhältniß sie in die Verbindungen eingingen.

Dieser Unterschied zwischen den Säuren und den Alkalien, deren Stärke man zu bestimmen beabsichtigt, scheint mir gar keinen Grund zu haben; denn die chemische Anziehung ist gegenseitig, und die Säure wirkt nicht stärker, noch auf eine andere Weise, auf das Alkali als dieses auf die Säure. Außerdem hat Herr Richter seinen Untersuchungen hypothetische Meinungen über die Eigenschaften der Zahlen eingemischt, und viele andere, die, selbst nach dem Urtheile deutscher Gelehrten *), auf oft sehr nützliche und mit großer Beharrlichkeit verfolgte Untersuchungen viel Dunkelheit werfen **).

Eine wichtige Thatsache verdankt man Herrn Richter, daß nämlich, wenn man verschiedene Salze, die einer Austauschung der Basen fähig und in neutralem Zustande sind, zusammenmischt, die Neutralität unver-

*) Man sehe eine Anmerkung von Fischer, Essai de Stat. chim. T. I. p. 134. B. (Fischer's Uebersetzung von Berthollet's Untersuchungen über die Verwandtschaft, S. 229.).

**) Richter hat bis jetzt noch keine Untersuchungen über die Acidität und Alkalität, ihre Charactere, die Methode, ihre Stärke zu bestimmen u. s. w. mitgetheilt. Er ist im Ganzen von der alten Ansicht der Verwandtschaft ausgegangen, und in dieser Hinsicht hat er: 10tes Stück, S. 187—207. Ueber die neuern Gegenstände der Chymie, gezeigt, daß die Verwandtschaften sich nicht nach den specifischen Neutralitäten richteten. Ueber die ihm hier gemachte Beschuldigung wird man auch seine Vertheidigung in der Vorrede zum 11ten Stück des gedachten Werks vergleichen. G.

ändert bleibt, woraus sich ergiebt, daß alle Säuren von den verschiedenen Alkalien durch Quantitäten neutralisirt werden, die immer in demselben Verhältniß stehen, und daß umgekehrt dasselbe für die Alkalien, in Hinsicht auf die Säuren, gilt. Es ist demnach keine Hypothese, daß die Acidität und Alkalität als eine allen Säuren und Alkalien gemeinschaftliche Eigenschaft anzusehen sey, und daß ihre Stärke nach den respectiven Quantitäten, welche zur Bewirkung der Neutralität erforderlich sind, gemessen werden können.

Herr Guyton, ohne Richter's Untersuchungen zu kennen, hatte ebenfalls die interessante Beobachtung gemacht, daß die Neutralität ungeachtet des Wechsels der Grundlagen sich behaupte, und er hatte diese Eigenschaft als ein Mittel vorgeschlagen, die Genauigkeit der von den Chemikern den verschiedenen Verbindungen zugeschriebenen Verhältnißmengen zu erkennen: denn diese Mengen müßten dann durch den Calcul Verhältnisse geben, bei welchen, wenn eine Austauschung der Basen geschähe, die Neutralität beibehalten würde*).

Ich habe ebenfalls viele Versuche zur Bestättigung dieser Eigenschaft angestellt, und stets den von beiden vorgenannten Chemikern angegebenen Erfolg erhalten: bloß bei der Mischung eines neutralen phosphorsauren Kali oder Natron mit einem neutralen Kalk- oder Barytsalze, und bei der Mischung von flußspathsaurem Ammonium mit denselben erdigen Salzen, habe ich eine geringe Zustandsänderung bemerkt. Die Flüßigkeit wurde schwach sauer: offenbar rührt aber dieser Erfolg von der Eigenschaft der phosphorsauren und flußspathsauren Verbindungen her, einen Ueberschuß von Base aufzunehmen, denn läßt man die Flüßigkeit mit dem Nieder-

*) Mémoires de l'Institut, T. II. S. Scherer's Allg. Journ. d. Chem. Bd. 5, S. 174. G.

schlage zusammen zwei bis drei Tage stehen, so verschwindet der anfängliche Säureüberschuß fast gänzlich.

Ich habe ferner gefunden, daß diejenigen Metallauflösungen, die in den neutralen Zustand gelangen können, oder doch nur einen sehr geringen Säureüberschuß behalten, demselben Gesetze unterworfen sind; es scheint mir demnach der Schluß erlaubt zu seyn, daß dieses ein allgemeiner Character der chemischen Verwandtschaft sey.

Aus den vorhergehenden Bemerkungen ergiebt sich, daß, um die Kraft zu vergleichen, mit welcher die verschiedenen Substanzen gegenseitig auf einander wirken, es wichtig ist, die Gewichtsmengen, die von jeder zur Bewirkung der Neutralität erforderlich sind, zu kennen; und diese Kenntniß ist auch dazu sehr nützlich, um aus den gebildeten Verbindungen bei Analysen die Mengen zu bestimmen, die von einer Substanz in dem zerlegten Gemisch enthalten waren. — Die Chemiker haben sich daher auch mit diesem wichtigen Gegenstande viel beschäftigt; aber noch ist man weit vom Ziele entfernt.

Die Betrachtungen, die ich hier mitgetheilt habe, sind bloß ein Auszug dessen, was ich in meinen Recherches sur l'affinité und in meinem Essai de Statique chimique auseinander gesetzt habe; ich mußte sie aber wegen der Verbindung, worin sie mit den nachfolgenden stehen, hier in Erinnerung bringen.

§. 11.

Ueber die Bestimmung der Säuremasse in der Salzsäure nach ihrem spec. Gewichte.

Um die Verhältnißmengen der Bestandtheile der Salze zu bestimmen, um die Stärke der verschiedenen Säuren und Alkalien zu vergleichen, so wie die Mengen, welche davon in Wirksamkeit gesetzt werden, wenn man sie in flüßigem Zustande anwendet, ist es stets vortheilhaft, und oft unerläßlich, die Menge von saurer oder alkalischer

Masse zu kennen, die mit Wasser eine Flüssigkeit von gegebenem spec. Gewichte bildet; aber diese Bestimmung zeigt Schwierigkeiten, die oft unübersteiglich sind, und uns überhaupt es nur zu einer mehr oder weniger großen Annäherung bringen lassen.

Herr Kirwan hat sich mit großer Beharrlichkeit mit diesem Gegenstande, worüber ich jetzt meine Beobachtungen vorlegen will, beschäftigt. Er hat zu verschiedenen Zeiten Tabellen über die Säuremassen in der Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure, bei bestimmten spec. Gew., bekannt gemacht. Anfangs verglich er die darin befindlichen Säuremassen mit der einer Säure von einem bestimmten Grade der Concentration, die er Normalsäure (standard acid) nannte; in seinem letztern Werke hat er an die Stelle der Normalsäure die wirkliche Säuremasse gesetzt, die er dadurch bestimmte, daß er die Menge von Normalsäure aufsuchte, die in eine bestimmte Salzverbindung, deren Gehalt an Base ihm bekannt war, einging *).

So hatte er zuerst für die Salzsäure eine Tafel entworfen, welche die Mengen von Normalsäure gieba, die sich in der Salzsäure bei bestimmten spec. Gewichten befinden. Um diese Normalsäure zu erhalten, verband er 10 Gran salzsaures Gas, dessen specifisches Gewicht er bestimmt hatte, mit eben so großer Menge Wasser, und bemerkt, daß das Volum dieses Wassers, das vorher

*) S. die Abhandl. der Akademie zu Dublin, Bd. 14. und Additional observations etc. Ich muß bemerken, daß ich mir dies letztere Werk nicht habe verschaffen können, sondern es nur aus dem vortrefflichen Auszug in der Bibliothèque britannique, T. XIV. und XV. kenne. B. (Die Additional observations befinden sich übersetzt in von Crell's Annalen, 1802. I. 341. und 438; II. 14. 102. 202. 278. 405. 462. Das in folgendem Absatz von der Salzsäure Angeführte aber befindet sich in von Crell's Annalen, 1792. I. 327. G.)

= 10 war, = 13,3 geworden wäre. Er schloß daraus, daß in diesem Zustande das spec. Gewicht ungefähr = 1,5 gewesen. Ich begreife aber nicht, wie er dieses Verhältniß von salzsaurem Gas hat in Verbindung bringen und eine Salzsäure von solchem spec. Gew. darstellen können, da er doch zugiebt, daß die stärkste Salzsäure, die man darzustellen und ohne Schwierigkeit aufzubewahren im Stande ist, nur ein spec. Gew. von 1,196 besitzt, denn wirklich habe ich dieses nur um einige Tausendtel höher bringen können. Kann man überdies die Veränderungen im Volum bei einer so geringen Menge wohl leicht bestimmen? Man darf daher über die strenge Genauigkeit dieses Grundversuches Zweifel hegen.

Nach Herrn Kirwan verbindet sich das salzsaure Gas mit dem Wasser, ohne merkliche Wärme zu erzeugen, und in dem nachher zu beschreibenden Versuche wird man sehen, daß sich vielmehr sehr viel Wärme entwickele, ohne daß man jedoch den Antheil, der von der Verdichtung des Gas herrühret, von demjenigen unterscheiden könnte, der von der Verdichtung, die das Wasser selbst erleiden muß, seinen Ursprung zieht; da aber Herr Kirwan die ganze Vergrößerung des spec. Gew. des Wassers bloß der Salzsäure zuschreibt, wodurch letztere allerdings ein spec. Gew. von 3,3 erhalten würde, so ist seine Berechnung auf schwankende Voraussetzungen gestützt, wie bereits Herr Keir gezeigt hat, da sich auch das Wasser selbst verdichtet haben kann.

Um aus seiner Normalsäure, der er ein spec. Gew. von 1,3 giebt, die Säuremasse zu ziehen, bediente Herr Kirwan sich der Verbindung mit Kali; aber diese Bestimmung ist einer gleichen Unsicherheit unterworfen.

Er nimmt eine Auflösung von gewöhnlichem kohlensauren Kali, sättigt sie mit seiner Salzsäure und sucht das spec. Gewicht der Saturation. Er bereitet dann eine Auflösung von einer bestimmten Menge salzsaurem Kali,

so, daß sie dasselbe spec. Gew. erhält. Nachdem solchergestalt die Menge des gebildeten salzsauren Kali bestimmt worden, zieht er von dem Gewicht des angewandten Kali das der Salzsäure ab, die damit in Verbindung getreten ist, und die er als Säuremasse ansieht. Daraus schließt er, wieviel Säuremasse seine Normalsäure enthält, und substituirt in seiner Tafel erstere der letztern. Er sagt aber nicht, wie er die Kalimasse seines kohlensauren Kali bestimmt habe, und dann müßte er auch noch durch einen Versuch den Wassergehalt aufsuchen, den man im salzsauren Kali annehmen muß *).

Man kann leicht einsehen, daß eine so große Anzahl von Bestimmungen bei Feststellung der Verhältnißmengen einer Verbindung diesen keinen hohen Grad von Genauigkeit zu geben gestatte, denn die bei jeder einzelnen Bestimmung unvermeidlichen Irrthümer mußten alle auf das Endresultat fallen.

Es muß selbst Ein Irrthum nothwendiger Weise eintreten: denn als Herr Kirwan das kohlensaure Kali durch die Salzsäure zersetzte, die, um den neutralen Zustand zu treffen, in kleinen Antheilen hinzugethan wurde, mußte die Flüßigkeit viel Kohlensäure zurückhalten, und da durch diesen Umstand das spec. Gew. vermindert wird, so konnte eine zu demselben spec. Gew. bereitete Auflösung von salzsaurem Kali keinen genauen Vergleichungspunkt für die in der Saturation wirklich vorhandene Menge desselben geben.

Ich suchte auf einem geradern Wege zum Zweck zu gelangen: es wurde salzsaures Natron mit dem gleichen Gewicht verdünnter Schwefelsäure der Destillation ausgesetzt; die in einem Sandbade liegende Retorte stand mit einer Glasröhre in Verbindung, die 1 Meter lang war, und

*) v. Crell's Chem. Ann. 1792. II. 340—341. G.

und durch einen mit gestoßenem Eise und Kochsalz gefüllten Kasten hindurch in einen kleinen Ballon ging, der ebenfalls mit dem erkältenden Gemenge umgeben war; eine aus diesem Ballon kommende Röhre ging in ein Fläschchen, das 400 Grammen Wasser enthielt.

Nachdem die Luft der Gefäße entwichen war, wurde das Gas gänzlich vom Wasser absorbirt, welches sich allmählig so stark erhitzte, daß die Hand die Wärme kaum ertragen konnte, obwohl die Menge der verdichteten Säure nicht groß war und die Operation fast zwei Stunden dauerte. Es scheint mir demnach, daß sich in dieser Operation weit mehr Wärme entwickeln müssen, als wenn man ein eben so großes Gewicht concentrirter Schwefelsäure mit der gleichen Menge Wasser gemischt hätte. Auch Herr Biot hat bemerkt, daß das salzsaure Gas bei seiner Verbindung mit Wasser viel Wärme hervorbringe *).

Ich verlangte eine Säure, die nicht sehr concentrirt wäre, um sie ohne Besorgniß der Verdunstung in den zu beschreibenden Versuchen anwenden zu können. Die 400 Grammen Wasser hatten 56,975 Grammen Salzsäure absorbirt; die Flüßigkeit besaß ein specifisches Gewicht von 106,14 und 100 Theile davon enthielten 12,467 Säure, von der Beschaffenheit, wie sie in dem durch starke Kälte von Wasser befreieten salzsauren Gas befindlich ist.

Das erkältende Gemenge hatte während des Versuchs das 100theilige Thermometer zwischen 12 und 13° unter dem Gefrierpuncte erhalten, so daß das auf diesen Grad erkältete Gas nicht nur den hygrometrisch wirkenden Antheil Wasser absetzen mußte, sondern vielleicht auch einen Antheil desjenigen, das, weil es zu stark gebunden ist, so nicht mehr wirken kann: um so mehr da der Theil

*) Diese sehr große Hitze wird Jeder bemerkt haben, welcher Salzsäure, z. B. nach der Preuß. Pharm., destillirte. G.

der Säure, der sich in den Gefäßen, durch die sie ging, zu Flüßigkeit verdichtete, es zurück zu halten strebte. Man wird weiterhin sehen, daß dieses salzsaure Gas noch lange nicht als wahre Säuremasse angesehen werden könne; man kann es indessen als ein sich gleich bleibendes Maaß betrachten, vermittelst dessen man genau die Verhältnißmengen der Muriate bestimmen, und sie mit den Verbindungen der übrigen Säuren vergleichen kann.

§. 12.

Von der Ammonium-Masse in dem flüßigen Ammonium.

Ich bediente mich zur Bestimmung derselben des eben bei der Salzsäure angegebenen Verfahrens: 200 Grammen Wasser absorbirten 19,206 Grammen Ammonium, woraus folgt, daß 100 Theile der Flüßigkeit 8,761 Ammonium enthielten. Die Flüßigkeit hatte jetzt ein spec. Gew. von 0,9656.

Während dieser Operation entwickelte sich viel weniger Wärme, als bei der Verdichtung der Salzsäure, obgleich die specifischen Gewichte dieser beiden Gasarten zeigen, daß sich ein größeres Volum Ammoniumgas als salzsaures Gas verdichtet habe, und obgleich diese Verdichtung in der Hälfte weniger Wasser geschehen ist. Dieser Erfolg kann anzeigen, daß das Ammoniumgas weniger Wärmestoff enthalte, als das salzsaure Gas; wahrscheinlich aber hängt er vorzüglich davon ab, daß es eine nicht so starke Wirkung auf das Wasser ausübt, daher das flüßige Ammonium viel Ausdehnsamkeit besitzt, während die Salzsäure, selbst im rauchenden Zustande, das Wasser darin nur wenig übertrifft, wie Versuche, die in Gesellschaft des Herrn Biot angestellt wurden, gezeigt haben. Dieser Bemerkung zu Folge glaube ich, daß das Ammonium bei einer Erkältung von 12 bis 13° nur wenig Wasser zurück gehalten haben wird, und daß es in

diesem Zustande als wahre alkalische Masse angenommen werden könne: eine Annahme, die sich auch durch andere Betrachtungen bestättigen wird.

Herr Davy hat ebenfalls durch Auffangung des Ammoniumgas in Wasser die wahre Masse desselben zu bestimmen gesucht; der einzige Unterschied, der Statt fand, war, daß er nicht Kälte zur Befreiung des Gas von Wasser anwandte, und diese Verschiedenheit hat eine kleine in den Quantitäten bewirkt, die er für verschiedene spec. Gewichte in einer Tabelle angegeben hat *): eine Flüßigkeit von 0,9639 spec. Gew. giebt in seiner Tabelle in 100 Theilen 9,09 wahre Ammoniummasse, und die meinige würde deren bei diesem spec. Gew. 8,93 enthalten.

Herr Kirwan hat ein zusammengesetzteres Verfahren zur Bestimmung des Ammoniumgehalts in den verschiedenen Verbindungen angewandt. Er zersetzte vermittelst Kalk kohlensaures Ammonium, das er als sich stets gleich bleibend ansieht, und berechnete die Kohlensäure, die vom Kalk zurückbehalten, und das Ammonium, welches entwickelt worden. Dieses kohlensaure Ammonium, dessen alkalische Masse er auf gedachte Weise bestimmt hatte, wandte er nachher zu seinen Versuchen an. Es ist leicht einzusehen, daß dieses Verfahren ihm nur unsichere Bestimmungen geben konnte, und in der That findet man mehrere, die gar nicht zusammenstimmen: so würden, nach ihm, 100 Theile Ammonium 152,68 Salzsäure und 333,80 Schwefelsäure erfordern, d. h., mehr als die doppelte Menge von letzterer, während 100 Theile Kali 56,30 Salzsäure und nur 82,48 Schwefelsäure neutralisiren.

*) Davy Researches, p. 68. und Thomson's Chemie, von Wolff übersetzt, Bd. 1, S. 614 fg. G.

§. 13.

Von der comparativen Affinität verschiedener alkalischen Basen gegen die Salzsäure.

Aus den in dieser Abhandlung aufgestellten Grundsätzen folgt, daß zur Vergleichung der Stärke der verschiedenen Alkalien, in Hinsicht auf die Säuren, man nur die zur Neutralisirung einer bestimmten Quantität einer einzigen Säure nöthigen Verhältnißmengen der alkalischen Basen ausmitteln dürfe, und daß dieselben Verhältnisse zwischen diesen Basen und den andern Säuren Statt finden. Ich wählte zu dieser Vergleichung die Salzsäure, deren Säuremasse nach §. 11. bestimmt worden.

Das Kali war vermittelst Alkohol bereitet, zur Trockne gebracht und $\frac{1}{4}$ Stunde in einem Platintiegel im Fluß erhalten. 100 Theile dieses Kali, in Wasser aufgelöst, erfordern, um zur Neutralität zu gelangen, 61,5 Salzsäure.

100 Theile Natron, auf vorhergehende Art dargestellt, bedürfen deren 88 Theile.

Beim Kalk bediente man sich des weißen Marmors, dessen Analyse einen Gehalt von 53,67 Kalk gegeben hatte. 100 Theile Kalk brauchten 134,28 Salzsäure. Da indessen bei dieser Bestimmung der Marmor als wasserfrei angenommen ist, so glaube ich, wiewohl mit einiger Ungewißheit, letztere Zahl auf 136 setzen zu müssen.

Da die gebrannte Talkerde sich nur schwer aufgelöst haben würde, so bediente man sich einer kohlensäuerlichen Talkerde, die einen Gehalt von 40,12 Talkerde gezeigt hatte: 100 Theile Talkerde sättigten 173,69 Salzsäure.

Beim Baryt nahm ich Barytwasser, das im Kilogramm 15,588 Grammen Baryt enthielt: 100 des letztern neutralisirten 43,68.

100 Theile Ammonium, nach §. 12. bestimmt, bedurften 213 der Säure.

Das Ammonium gab, in diesem Falle und in andern ähnlichen, in verschiedenen Proben weit größere Abweichungen als die übrigen Alkalien, die im Gegentheile nur sehr geringe Differenzen zeigten. Alle vorhin angegebene Zahlen sind die Mittelzahlen aus zwei in ihren Resultaten sehr nahe übereinstimmenden Versuchen.

Die Zahlen, welche die zur Sättigung von 100 Theilen eines jeden Alkali erforderlichen Mengen von Salzsäure ausdrucken, stellen die comparative Stärke dieser Alkalien in derselben Reihe dar, wie ich sie in der Statique chimique T. I. Sect. 2. nach Kirwan's Versuchen aufgestellt hatte; die Abstände zwischen jedem aber weichen von denen, die man aus seinen Versuchen und seinen Tabellen über die Säuremassen gezogen haben würde, ab.

Die Strontianerde habe ich in meinen Versuchen nicht mitgenommen; nach denen Kirwan's und anderer Chemiker aber scheint es, daß sie zwischen das Kali und den Baryt gestellt werden müsse *). Nach den von Richter erhaltenen Resultaten indessen würde sie zwischen Kali und Natron zu stehen kommen; aus seinen Versuchen würde ferner folgen, daß die Talkerde eine größere Menge von Säure erfordere, als das Ammonium. Wenn aber auch einige Zweifel über die eigentliche Menge von Säure, die zur Neutralisirung des Ammonium erforderlich ist, übrig bleiben sollten, so steht doch sicher die Talkerde weit unter derselben, und meine Versuche stimmen hier mit denen Kirwan's überein.

*) Auch nach Rose's Versuchen steht der Strontian zwischen Baryt und Kali: 100 Salzsäure brauchen nach ihm 32,18 Baryt; 47,398 Strontian; 51,446 Kali; 76,050 Natron. G.

§. 14.

Anwendung der vorbeschriebenen Erfahrungen auf die kohlensauren Verbindungen.

Die Mengen von Kohlensäure, die zur Neutralisirung der verschiedenen alkalischen Basen nöthig sind, müssen mit denen der Salzsäure, die den gleichen Erfolg bewirken, in Verhältniß stehen: wir wollen diese Mengen vergleichen.

Um diese Vergleichung anzustellen, ist es diensam, den in §. 1, 2, 3. aufgestellten Gewichten von Kohlensäure noch etwas zuzusetzen, weil die Flüßigkeit eine gewisse Menge Kohlensäure zurückhielt, obgleich zur Austreibung derselben überflüßig Schwefelsäure zugesetzt wurde; auch in dem leeren Raum des Gefäßes mußte, obgleich er nicht groß war, etwas davon zurück bleiben. Diese Menge wird bei jeder Base dieselbe seyn und ich schätze sie auf 0,04, die ich den angegebenen Quantitäten noch zusetze. Mit dieser Correction sind die zur Sättigung von 100 Theilen Kali, Natron und Ammonium erforderlichen Mengen von Kohlensäure ungefähr folgende:

Für das Kali	95
Natron	144
Ammonium	279

Man sieht gleich, daß diese drei alkalischen Basen für die Kohlensäure dieselbe Progression befolgen, wie für die Salzsäure, und vergleicht man mit diesen Zahlen diejenigen, welche die für dieselben Basen zur Neutralisirung erforderlichen Mengen Salzsäure ausdrucken, nämlich

für das Kali	61,5
Natron	88
Ammonium	213

so wird man finden, daß die Verhältnisse der einen und der andern Säure zum Kali und Natron so sehr in Ue-

bereinstimmung sind, als man von Versuchen erwarten kann, deren jeder zwei verschiedene Bestimmungen erfordert *). Das Verhältniß der Kohlensäure zum Ammonium entfernt sich weit mehr von dem für das salzsaure Ammonium angegebenen: man muß indessen bemerken, daß ich erstlich das Verhältniß der Salzsäure zum Ammonium bestimmen, und sodann, vermittelst dieser ersten Bestimmung, die Menge des Ammonium aufsuchen mußte, die im kohlensauren Ammonium vorhanden ist, und zuletzt die Menge von Kohlensäure, die sich damit vereinigt findet. In Gemäßheit dieses Ganges muß man dem für das salzsaure Ammonium ausgemittelten Mengenverhältnisse eine größere Genauigkeit zugestehen, als dem für das kohlensaure, und es scheint mir unzweifelhaft zu seyn, daß die Neutralisirung von 100 Theilen Ammonium erforderliche Menge Kohlensäure noch 300 überschreitet.

Bestimmt man nach den zur Neutralisirung der verschiedenen Basen erforderlichen Verhältnißmengen der Salzsäure die der Kohlensäure, so findet sich, wenn das Neutralitätsverhältniß des Kali zur Norm genommen wird, daß davon erforderlich sind 217 Theile für 100 Kalk, 268 Theile für 100 Talkerde, 67 für 100 Baryt; nach dem Neutralitätsverhältniß des Natron hingegen 219 für den Kalk, 284 für die Talkerde, und 71 für den Baryt.

Ich nähere mich den erstern Zahlen weit mehr, wenn ich die Verhältnißmenge der Salzsäure zu 100 Natron auf 90, statt 88, setze und ich glaube, daß jene Zahl der

*) Berthollet ist in seinen Forderungen nicht sehr strenge: durch Berechnung findet man beim Natron für die Kohlensäure 137, statt der durch den Versuch gegebenen 144, (also ein Unterschied von 7 Einheiten); und berechnet man nach den für die Kohlensäure gefundenen Verhältnissen die für die Salzsäure, so kömmt 93,2 denn wie 95 : 144 so 61,5 : 93,2, anstatt daß er 88 hat. G.

Wirklichkeit näher kommt, als letztere, weil mein Natron, obgleich es mit grosser Sorgfalt bereitet war, Anzeigen von Salzsäure gab. Ich werde von dieser Substitution bei den folgenden Bestimmungen Gebrauch machen.

Man hat gesehen, daß die kohlensäuerlichen Verbindungen in den Verhältnißmengen der Kohlensäure unter sich sehr abweichen, obgleich sie geneigter sind, bei bestimmten stehen zu bleiben: es schien mir interessant, aus diesem Gesichtspunkte den aus dem Baryt- und Kalkwasser durch Kohlensäure erhaltenen künstlichen kohlensäuerlichen Baryt und Kalk mit den natürlichen zu vergleichen. Was diejenigen betrifft, die man durch die Fällung vermittelst kohlensäuerlicher Alkalien erhält, so entsprechen die Verhältnißmengen von Kohlensäure, die sie aufnehmen, denen der in den Fällungsmitteln befindlichen.

Ich ließ demnach durch Barytwasser einen Strom von Kohlensäure treten, bis kein Niederschlag mehr erfolgte; die Operation wurde sogleich unterbrochen, als die Flüßigkeit nicht mehr durch die Kohlensäure getrübt wurde. Aber als die durch Absetzen geklärte Flüßigkeit untersucht wurde, fand ich, daß sie noch eine beträchtliche Menge Baryt, in Kohlensäure aufgelöst, enthielt, jedoch in neutralem Zustande, so daß sie mit reagirenden Papieren kein Zeichen von Acidität oder Alkalität gab. Der Niederschlag wurde nachher in der Hitze des siedenden Wassers getrocknet, und gab bei der Auflösung in Säure 0,21 Kohlensäure. Der natürliche kohlensaure Baryt giebt nach Pelletier und Kirwan 0,22, und letzterer bemerkt bereits, daß der künstliche dieselben Verhältnißmengen habe.

Dieselbe Operation wurde mit Kalkwasser angestellt: es blieb ebenfalls ein Antheil Kalk in Auflösung, der mit Kohlensäure in neutrale Verbindung getreten war, jedoch in geringerer Menge, als beim Baryt.

Der auf gleiche Art, wie der kohlensaure Baryt, getrocknete Niederschlag gab mir dieselbe Menge Kohlensäure, als der weiße Marmor: aus ersterm wurden 46,36 und aus letzterm 46,33 erhalten.

Man sieht aus diesen beiden Versuchen, daß die Kohlensäure sich in zwei Portionen theile, wovon die eine sich mit dem Baryt und Kalk verbindet, um kohlensäuerliche Verbindungen mit unveränderlichen Verhältnißmengen zu bilden, und die andere eine auflösliche Verbindung erzeugt, die sich im neutralen, oder einem diesem nahe kommenden, Zustande befindet *).

---

*) Der Herr Verf. wird mir erlauben, an der Richtigkeit seiner Meinung noch zu zweifeln. Man muß bei derselben annehmen, daß (um die Sache so auszudrucken), zu gleicher Zeit in demselben Wasser reiner und neutraler (sonst säuerlich-) kohlensaurer Kalk vorhanden seyn könne, was mir bei der so großen Unauflöslichkeit des kohlensäuerlichen Kalks und Baryts, und der (oben, S. 264. in der Anmerkung, berührten) Abweichung der Reaction dieser kohlensäuerlichen Erden von der der übrigen kohlensäuerlichen Alkalien, nicht sehr wahrscheinlich dünkt. Die Sache ist indessen leicht auszumachen: man dürfte nur, ehe die Kohlensäure einen Niederschlag zu bewirken aufgehört hat, mit einer stärkern Säure versuchen, ob sich Anzeigen auf Entwickelung von Kohlensäure in der filtrirten Flüßigkeit zeigen. Da die Blasen der durchgehenden Kohlensäure den Niederschlag stets wieder aufrühren, so könnte leicht eine Täuschung in Hinsicht des Zeitpunktes, da die Fällung aufgehört hat, eintreten, und etwas wieder aufgelöster, bereits gefället gewesener, kohlensäuerlicher Kalk und Baryt die bemerkten Erscheinungen bewirkt haben.

Den gewichtigtsten Gründen nach sollte man hingegen eine solche Theilung in kohlensäuerliche (niederfallende) und kohlensaure (aufgelöst bleibende) E... en erwarten, wenn man Auflösungen derselben in Säuren durch Auflösungen von Alkalien, die weder kohlensäuerlich noch kohlensauer sind, sondern sich auf irgend einer Mittelstufe zwischen diesen beiden bestimmten, sich gleich bleibenden, Grenzen befinden, fället, und es wäre zu wünschen, daß Berthollet seine kurz vorher aufgestellte Behauptung: „daß die „Verhältnißmengen der Kohlensäure in den erhaltenen Niederschlä-

Es geschieht in mehreren Fällen, daß eine Säure zugleich eine auflösliche und eine unauflösliche Verbindung bildet: aber die eine und die andere sind nach den Mengen von veränderlicher Beschaffenheit, wogegen bei der Kohlensäure, da sie sich nur in einem bestimmten Verhältniß im Wasser auflöst, die Wirkung, so wie die davon erfolgende Niederschlagung, gleichförmig seyn muß.

Die gleichförmige Beschaffenheit der durch Fällung des Kalks und Baryts vermittelst Kohlensäure erhaltenen Niederschläge und der natürlichen kohlensauren Verbindungen scheint mir merkwürdig zu seyn: es ist, als wenn in der Urzeit der Kalk und Baryt in Auflösung befindlich gewesen wäre, und darüber gelagerte Kohlensäure hätte sie niedergeschlagen.

§. 15.

Von den Säuremassen in der Schwefelsäure und ihren Verbindungen.

Herr Klaproth hat eben eine neue Bestimmung der Verhältnißmengen der Bestandtheile des schwefelsauren Baryts gegeben*), eine Bestimmung, deren die meisten Chemiker sich bisher bedienten, um die Säuremengen in den schwefelsauren Verbindungen auszumitteln. Er vergleicht die sehr abweichenden Resultate, welche die in dieser Untersuchung ihm vorangegangenen Chemiker erhielten, und bleibt bei dem Verhältniß von 67 Baryt und 33 Schwefelsäure stehen.

„gen denen der in den angewandten Fällungsmitteln befindlichen „entsprechen;" durch Mittheilung der angestellten Versuche begründet hätte; denn man sollte doch erwarten, daß hier die Figur der integrirenden Molekülen eben so wirksam seyn werde, als er oben S. 262. das immer gleiche Bestandtheilverhältniß des natürlichen kohlensauren Kalks daraus abzuleiten sucht. G.

*) N. allg. Journ. der Chem. Bd. 5. S. 509. B.

Ich bemühte mich, den wahren Verhältnißmengen so nahe, als mir irgend möglich, zu kommen. Zu diesem Behuf löste ich Baryt in Wasser auf, und destillirte ein bestimmtes Gewicht der Auflösung zur Trockne; die Retorte wurde zerbrochen, der trockne Baryt in einen Platintiegel gethan, und dieser, in einem andern mit Sand umschüttet, einige Zeit durch rothglühend erhalten. Es wurde das Mittel von zwei, wenig abweichenden, Versuchen genommen. Das erwähnte Barytwasser, worin der Gehalt an Baryt genau bestimmt war, diente zu mehreren Operationen. Zum schwefelsauren Baryt sättigte man 5 Hectogrammen davon mit Salzsäure und fällete durch schwefelsaures Natron; der Niederschlag, gehörig ausgewaschen und gleichfalls einige Zeit in einem Platintiegel roth geglühet, gab als mittleres Resultat von drei Versuchen 73,12 Baryt, welches sich sehr den von Thenard erhaltenen 74,82 nähert. Ich mußte nothwendig einigen Verlust erleiden, denn man kann den Niederschlag nicht mit dem Filter, worin er gesammelt worden, glühen, weil alsdann ein Theil davon in Schwefelbaryt umgeändert wird, worauf mich Herr Oetzel aufmerksam machte, der mich mit vieler Sorgfalt bei meinen Versuchen unterstützt hat: ich glaube demnach, das Mittel zwischen dem von Thenard und mir erhaltenen Resultate annehmen, und das Bestandtheilverhältniß im geglüheten schwefelsauren Baryt auf 74 Baryt und 26 Schwefelsäure festsetzen zu müssen, daß demnach 100 Theile Baryt von 35,10 Schwefelsäure neutralisirt werden.

Herr Klaproth fällete 100 Theile Schwefelsäure von 1,850 spec. Gew., der concentrirtesten, die er darstellen können, was mit meinen Versuchen übereinstimmt; er erhielt einen Niederschlag, der stark getrocknet 225 wog, und schloß, daß jene Säure aus 74,4 saurer Masse und 25,6 Wasser bestehe. Nach meinen Resultaten würde sie davon 58,50 und 41,50 enthalten.

Diese große Menge von Wasser, die die Schwefelsäure zurückbehält, obgleich sie sich erst in einer Temperatur in Dampf verwandelt, welche die Siedhitze des Wassers bei weiten übersteigt, und die hygrometrischen Wirkungen, die sie auch dieser großen Menge ungeachtet noch zeigt, zeigen, mit welcher Stärke das Wasser von Substanzen, die Wirkung darauf haben, zurückgehalten wird.

Ich sättigte eine Schwefelsäure von 141,70 spec. Gew. und fällete die Flüßigkeit mit neutralisirter Barytauflösung; der Versuch zeigte, daß jene Säure 31,06 saure Masse enthielt. Ich ließ bei diesen Bestimmungen die Temperatur unbeachtet, weil alle meine Versuche in einer Temperatur zwischen 9—12° des 100theiligen Thermometers angestellt wurden, und die Differenzen, die daraus, bei ihrer Vergleichung mit den Kirwan'schen entstehen könnten, sehr klein sind.

Herr Kirwan hat ebenfalls die Säuremassen in der Schwefelsäure von bestimmten spec. Gewichten zu bestimmen gesucht und sie in einer Tabelle dargestellt; er hat sich aber dazu indirecter Mittel bedient, denen ich dieselben Bemerkungen entgegenstelle, wie bei der Salzsäure.

Die Säure, deren ich eben erwähnte, würde nach Herrn Kirwan's Tabelle auf 100 Theile 42,67 Säuremasse enthalten, und nach meiner Bestimmung enthält sie deren nur 31,25.

Ich habe vormahls die Sauerstoffmenge zu bestimmen gesucht, die der Schwefel beim Uebergange in Säure aufnimmt*), indem ich ihn mit Salpetersäure behandelte, und die gebildete Säure mit salzsaurem Baryt fällete: meine Bestimmung war aber sehr fehlerhaft. Seitdem haben mehrere Chemiker denselben Weg eingeschlagen,

---

*) Mémoires de l'Academie pour 1782. S. v. Crell's Annalen, 1789. Bd. 1. S. 335.

und Herr Klaproth schließt aus seinen Versuchen, daß die wasserfreie Schwefelsäure aus 42,3 Schwefel und 57,7 Sauerstoff zusammengesetzt sey.

In einem Versuche, den ich auswähle, weil er mit größern Mengen angestellt und mit größerer Sorgfalt ausgeführt wurde, wurden 17,846 Grammen Schwefel durch Salpetersäure gesäuert, und 127,515 Grammen geglüheten schwefelsauren Baryts erhalten, worin sich 33,153 Säure befanden, so daß 53,83 Theile Schwefel sich mit 46,17 Sauerstoff verbinden und 100 Theile Schwefel dessen 85,7 aufnehmen, um sich in Schwefelsäure zu verändern.

Ich habe abermahls die Genugthuung, mich mit Herrn Thenard zu begegnen, dessen Verhältnißmengen, nach seiner Bestimmung des schwefelsauren Baryts, 55,56 Schwefel und 44,44 Sauerstoff sind. Es ist aber zu bemerken, daß in dieser Berechnung angenommen ist, die Schwefelsäure in dem starkgeglüheten schwefelsauren Baryt enthalte kein Wasser, welches unwahrscheinlich ist. Um zu einer größern Genauigkeit zu gelangen, müßte man andere Verfahrensarten anwenden, z. B. die Verbrennung; aber Lavoisier, der auf diesem Wege die Menge des Sauerstoffs, die sich beim Verbrennen des Phosphors mit diesem verbindet, scharf bestimmte, war darin nicht glücklich beim Schwefel *). Das von mir erhaltene Resultat entfernt sich von dem des berühmten Klaproth fast nur durch die Differenz in unseren Angaben der Bestandtheile des schwefelsauren Baryts: 151,5 Schwefel, die in Säure verwandelt wurden, gaben ihm 1082 schwefelsauren Baryt, und nimmt man nun in letzterm 0,26 Schwefelsäure an, so würden 100 Theile Schwefel sich mit 86,14 Sauerstoff verbunden haben.

---

*) Vergl. Rose in diesem Journale, Bd. 2. S. . . . W.

100 Theile Kali, auf die §. 13. angegebene Weise bereitet, wurden durch 158,815 Schwefelsäure von 141,70 spec. Gew. neutralisirt, woraus sich ergiebt, daß 100 Theile Kali sich mit 49,33 Säuremasse verbinden, um zur Neutralität zu gelangen.

Macht man eine Gleichung, deren erstes Glied die Menge Salzsäure ist, welche 100 Theile Baryt neutralisirt, das zweite die Menge Schwefelsäure, die denselben Erfolg bewirkt, das dritte die der Salzsäure, die 100 Theile Kali neutralisirt, so giebt das vierte 49,41 als die Menge der Schwefelsäure, welche die gleiche Menge Kali neutralisirt, statt daß der directe Versuch 49,33 gab.

Vergleicht man die Mengen der Schwefelsäure, die den Baryt und das Kali neutralisiren, sey es nach dem Calcul, oder nach dem Versuch, mit der Menge von Salzsäure, die den Baryt sättigt, um daraus die für das Kali erforderliche zu finden, so erhält man, bis auf einige Tausendtel, die unmittelbar durch den Versuch gegebene.

Diese Proben, die mit von einander so verschiedenen Säuren, wie die Kohlensäure, Salzsäure und Schwefelsäure, angestellt worden, bestätigen es, daß die Stärke der verschiedenen Säuren und Alkalien bei allen stets in derselben Reihe fortschreitet; sie beweisen, daß man die Verhältnißmengen der verschiedenen Säuren, die sich mit den alkalischen Basen neutralisiren, mit Sicherheit bestimmen könne, sobald als man die Verhältnißmengen in den Verbindungen einer einzigen Säure mit den verschiedenen Alkalien bestimmt hat, und man nur die Verhältnißmengen einer einzigen neutralen Verbindung von der Säure, die man prüft, mit einer der alkalischen Basen kennt; sie zeigen endlich, daß die von mir mitgetheilten Versuche genau genug sind, um mit Zutrauen angewandt werden zu können, die Ausnahmen abgerechnet, die ich angeführt habe.

Wendet man nun meine Methode auf die Verbindungen der Schwefelsäure an, so findet man, daß es von derselben bedürfe für 100 Theile:

Natron	72,32
Kalkerde	109,28
Talkerde	137,28.

Die Bestimmung, die ich vom schwefelsauren Kalk gebe, scheint der kürzlich von Herrn Bucholz, nach mit vieler Sorgfalt angestellten Versuchen, mitgetheilten *) etwas zu widersprechen. Nach dieser bestehen 100 Theile schwefelsaurer Kalk aus 33 Kalk, 43 Schwefelsäure und 24 Krystallisationswasser, so daß 100 Theile Kalk 130 Schwefelsäure bedürfen würden. Aber diese Abweichung rührt von den Verhältnißmengen her, die er für den schwefelsauren Baryt annimmt, den er als aus 67,5 Baryt und 32,5 Schwefelsäure zusammengesetzt ansieht.

Man dürfte bloß annehmen, daß statt 3 Theilen Wasser, die 100 Theile Gyps nach dem Glühen im silbernen Tiegel nach Bucholz zurückhalten, es 8 bis 9 Theile sind, was nicht ohne Wahrscheinlichkeit ist. Uebrigens habe ich angeführt, daß in denjenigen meiner Bestimmungen, die den Kalk betreffen, einige Ungewißheiten Statt finden **).

*) Neues allg. Journ. d. Chem. Bd. 5. S. 153. B.

**) Ich theile hier die Analysen mit, die Rose mit verschiedenen Gypsarten angestellt hat. Er ist nach denselben der Meinung, daß der Verlust dabei nicht größer ist, als er gewöhnlich bei einer solchen Analyse eintreten muß, und daß daher die vom Herrn Bucholz (a. a. O.) geäußerte Vermuthung, den Wassergehalt betreffend, nicht hinlänglich begründet seyn mögte, um so weniger, da derselbe in seinen Analysen auf den am Kalke sowohl als am gebildeten schwefelsauren Baryt unausbleiblich zu erleidenden Verlust nicht Rücksicht nahm, sondern das an der runden Summe Fehlende auf das Wasser schlug. L. Gyps

§. 16.
Von den Säuremassen in der Salpetersäure und ihren Verbindungen.

Bei der Salpetersäure ist die Bestimmung der Säuremassen sehr vielen Schwierigkeiten unterworfen, weil die salpetersauren Verbindungen so leicht zersetzbar sind, weshalb man das darin befindliche, der Säure fremdartige Wasser nicht ausmitteln kann.

Ich bediente mich des Kali, wovon ich 100 Theile mit einer Salpetersäure von 129,78 spec. Gew. sättigte; und

---

I. Gyps von Schottwien; Gränze von Unter-Oestreich nach Steiermark.

a. Specifisches Gewicht: 2,292.

b. Verlor durch Glühen in einer beschlagenen gläsernen Retorte 0,21, welche sich als reines Wasser in der Vorlage angesammelt hatten. Auch nach dem heftigsten Weißglühfeuer im Platintiegel während 2 Stunden betrug der Verlust auch nur 0,21. Die linsengroße Stückchen hatten nach den Glühen auf der Oberfläche eine bräunlich gelbe Farbe erhalten.

c. Hundert Gran gaben durch Zersetzung mittelst kohlensaurem Kali 60,25 kohlensauren Kalk, welches (nach meiner Erfahrung) 33,75 reine Kalkerde anzeigt.

d. Die abfiltrirte Flüßigkeit lieferte durch Zersetzung mit salzsaurem Baryt 135,25 schwefelsauren Baryt, wodurch (n. m. E.) 44,24 Schwefelsäure angezeigt werden.

e. Die gefundenen Bestandtheile sind also in hundert: Wasser 21, Kalkerde 33,75, Schwefelsäure 44,24. Sa. 99,00.

II. Alabaster von Bergen in Bayern.

a. Specifisches Gewicht nicht gesucht.

b. Verlust durch Weißglühhitze 0,21.

c. Hundert Gran gaben 60,50 kohlensaurer Kalk, d. i. 33,88 reinen Kalk.

d. Die abfiltrirte Flüßigkeit lieferte nach völliger Neutralisation durch reine Salpetersäure vermittelst salzsaurem Baryt 135 schwefelsauren Baryt; enthielt also 44,16 Schwefelsäure.

Die

und da das salpetersaure Kali, nach Lavoisier's Erfahrung, sich zum Theil mit den Dämpfen des Wassers verflüchtigt, so destillirte ich die Flüßigkeit, und prüfte die übergegangene Flüßigkeit mit Platinauflösung, die bekanntlich mit Salzen, welche Kali zur Basis haben, einen Niederschlag giebt, wovon ich aber nichts erhielt. Das aus der Retorte genommene, vollkommen neutrale Salz wurde in der Siedhitze des Wassers getrocknet; nun hatte es aber eine Zersetzung erlitten, und reagirte alkalisch *). Es wog 168,50, die ich aber auf 170 setze, um die angefangene Zersetzung zu compensiren **).

Die gefundenen Bestandtheile sind also in hundert: 21 Wasser, 33,88 Kalkerde, 44,16 Schwefelsäure, Sa. 99,04.

III. Dichter Gyps oder Muriacit von Eisleben.

a. Das specifische Gewicht: 2,906.

b. Verlust durch Weißglühen 0,0075.

c. Hundert Gran gaben 74,25 kohlensauren, d. i. 41,58 Gran reine Kalkerde.

d. Der erhaltene schwefelsaure Baryt wog 169,50, wodurch 55,46 Schwefelsäure angezeigt sind.

Die gefundenen Bestandtheile sind also in hundert: 41,58 reine Kalkerde, 55,46 Schwefelsäure und 0,0075 Wasser. Sa. 97,79.

*) Berthollet widerspricht hier einer Behauptung, die er selbst im Ess. de Stat. chim. T. I. p. 313. aufstellt, woselbst er sagt: „Der Salpeter, woraus man durch Hitze einen Antheil Sauerstoff entwickelt hat, löst sich hierauf leicht im Wasser auf; die Auflösung giebt gar keine Anzeige von Alkalinität, wie Gay-Lussac gefunden hat. Er stellt diese Beobachtung dort als Beweis einer wichtigen Behauptung auf, und sie ist auch in der That gegründet, wie Rose gefunden hat: denn Salpeter, den er so lange glühen lassen, daß Schwefelsäure gleich rothe Dämpfe entwickelte, reagirte doch nicht alkalisch. In dem hier angeführten Versuche muß daher wohl ein Irrthum vorgegangen seyn. G.

**) Ein Versuch, in welchem ich die Zersetzung vermieden hatte, gab mir 170,31; eine zu geringe Abweichung, um mich zur Aenderung der obigen Annahme zu bestimmen. B.

Nach dieser Bestimmung, die, wie man sieht, ein wenig unsicher ist, würde meine Säure auf 100 Theile 32,41 an saurer Masse enthalten.

Herr Davy, der über die Mischung der Salpetersäure, der Gasarten, die daraus entstehen können, und der salpetersauren Verbindungen sehr sinnreiche und sehr interessante Versuche gemacht hat, wandte ein indirectes und sehr verwickeltes Verfahren an, um die Säuremassen in den salpetersauren Verbindungen und in der Salpetersäure zu bestimmen, für die er eine Tabelle nach den spec. Gewichten entworfen hat, und seine Bestimmungen sind von den meinigen sehr weit entfernt.

Meine Säure von 1,2978 spec. Gew. würde nach den obigen Datis 0,33 Säuremasse enthalten, nach seiner Tabelle hingegen eine dieser im specif. Gewicht zunächst stehende 53,97 *). Nach dieser Tabelle würde Salpetersäure von 1,5040 spec. Gewicht nur 8,45 Wasser auf 100 enthalten, was gegen alle Wahrscheinlichkeit ist.

Weit mehr Uebereinstimmung zeigt sich zwischen Hrn. Kirwan's Resultaten und den meinigen. An das nächste specifische Gewicht seiner Tabelle gehalten, würde meine Säure 32,62 Säuremasse auf 100 enthalten, und nach seiner Tabelle 36,77.

Wendet man meine Resultate auf die übrigen salpetersauren Verbindungen an, so erfordern 100 Theile

Natron	102,44
Kalkerde	154,79
Talkerde	197,53
Baryt	49,71.

*) Nach Davy's Tabelle (Researches, p. 41.) hat sich Berthollet hier verschrieben. Die angeführte Zahl gilt das Wasser, der Säuregehalt ist 46,03 für eine Säure von 1,2831 spec. Gewicht. G.

§. 17.

Von der gegenseitigen Wirkung der Massentheile der Verbindungen.

Ich habe diejenigen Erfolge, die von der Verbindung oder der Mischungs-Verwandtschaft abhängen, von denen zu unterscheiden gesucht, die von der gegenseitigen Wirkung der Massentheile einer Verbindung, und von der Wirkung des Auflösungsmittels, das sie im flüßigen Zustande zu erhalten strebt, herrühren und habe gezeigt, daß man bisher diese Erfolge verwechselt hatte.

Die Sättigungscapacitäten, die nach den zur Bewirkung des neutralen Zustandes erforderlichen Mengen bestimmt worden, weisen den Säuren und Alkalien, in Hinsicht auf ihre Stärke, ganz andere Stellen in der Reihe an, als ihnen in Folge jener Verwechselung, und indem man die Erscheinungen der Fällung zum Grunde legte, angewiesen waren. Einige Eigenschaften könnten indessen mit meiner Meinung schwer vereinbar scheinen.

Man könnte mir z. B. einwerfen, daß, wenn die Verwandtschaft der Talkerde zur Kohlensäure so viel größer wäre, als die des Baryts, wie aus meinen Grundsätzen folgt, die erstere die Kohlensäure stärker, als der Baryt, bei der ausdehnenden Wirkung der Wärme zurückhalten müßte, und gleichwohl bemerkt man das Gegentheil: aus der kohlensauren Talkerde kann man die Kohlensäure sehr leicht austreiben, aber auch in der stärksten Hitze kann man den natürlichen kohlensauren Baryt oder den Witherit nicht vollständig zersetzen.

Hingen diese Erfolge von der Stärke der Verbindung ab, so müßte man in dieser Hinsicht sehr viel Aehnlichkeit zwischen der kohlensauren Kalkerde und der kohlensauren Talkerde finden, da beide in ihrer Sättigungscapacität nicht weit von einander abstehen: und doch ist es weit leichter, die Kohlensäure aus der Talkerde auszu-

treiben, als aus der Kalkerde; eben so müßte man Aehnlichkeit zwischen dem Kali und Baryt finden, deren Sättigungscapacität wenig verschieden ist: aber das Kali läßt seine Kohlensäure im Feuer leicht fahren *), wogegen der Baryt sie hartnäckig zurückhält.

Man muß demnach irgend eine andere Eigenschaft aufsuchen, von der die eben erwähnte abhangen mögte, und man findet sie leicht in der gegenseitigen Wirkung der Massentheile und in der Wirkung, die das Wasser theils auf diese Massentheile, theils auf die Kohlensäure ausübt.

Wirklich haben Black, Kirwan, Pictet erfahren, daß wenn man den Marmor auch dem heftigsten Feuer aussezt, man doch nicht dahin kommt, ihn ganz in lebendigen Kalk zu verwandeln **).

Ich machte den Versuch im lebhaftesten Feuer einer mächtigen Esse, und es blieb eine beträchtliche Menge Kohlensäure zurück; diesen unvollkommenen Kalk feuchtete ich an, und brachte ihn wieder ins Feuer: das Brennen, oder die Entwickelung der Kohlensäure, war viel weiter vorgeschritten, obgleich nur derselbe Feuersgrad angewandt worden, der vorher nicht weiter wirkte; ich be-

---

*) Meines Wissens sind noch nicht Versuche vorhanden, daß das Kali in Gefäßen, auf die es nicht wirkt, seine Säure so leicht völlig fahren läßt. G.

**) Rose hat gleichwohl karrarischen Marmor schon in lebhaftem Windofenfeuer völlig in lebendigen Kalk verwandelt; ich habe denselben Erfolg gehabt, und auch gefunden, daß der Gewichtsverlust in dem Gutofenfeuer der Berliner Porcellanmanufactur nicht größer war. Dasselbe hat Bucholz erfahren (N. allg. Journ. der Chem. Bd. 4. S. 412). In jenem heftigen Feuer habe ich kein Todtbrennen des Kalks bemerken können, (das Stück Marmor war in einem Kreidetiegel, der in einem hessischen mit etwas gebrannter Talkerde umschüttet wurde, um die Berührung und Schmelzung mit demselben zu verhüten, gelegt). Auch Rose bemerkte kein Todtbrennen beim heftigsten Glühen im Platintiegel. G.

feuchtete ein zweites Mahl, und nun war er fast vollständig gebrannt.

Ich dachte demnach, daß der Theil der Kohlensäure, der sich aus dem Marmor verflüchtigte, es nur vermittelst des Wassers thäte, das sich im Anfange entwickelt. Ich unterwarf daher in einer gut beschlagenen gläsernen Retorte 100 Grammen weißen Marmor der Wirkung der Hitze, und ließ das kohlensaure Gas durch eine lange Röhre treten, an deren anderes Ende ein kleiner Ballon gebracht war, und die beide sich von einem erkältenden Gemenge umgeben befanden. Als sich, der verstärkten Hitze ungeachtet, kein Gas weiter entwickelte, wurde die Retorte aus dem Feuer genommen, und man fand nun die Röhre und die kleine Kugel nicht bloß mit Feuchtigkeit überzogen, sondern in letzterer war auch etwas tropfbares Wasser. Man konnte das so erhaltene Wasser auf nicht weniger als 1 Gramm schätzen. Herr Kirwan hat keins erhalten; Herr Cavendish bekam aus 311 Gran Marmor nur 1 Gran; was Bergmann betrift, so nahm er 0,11 an, aber bloß durch Induction. Es entstand demnach der Gedanke bei mir, daß das Brennen des Marmors besser von Statten gehen würde, wenn ich ihn längere Zeit durch einer mäßigen Hitze ausgesetzt hielte, als wenn ich gleich Anfangs ein lebhaftes Feuer anwendete, welches schnell das Wasser austriebe, und der Versuch bestätigte meine Muthmaßung *).

Endlich weiß man, daß der Marmor, so wie der Witherit, ihre Kohlensäure leicht ausgeben, wenn man sie in eine Röhre bringt, durch welche man Wasserdampf treten läßt **).

*) Vergl. Bucholz's Beobachtungen in diesem Journale, Bd. 1. S. 271 f. G.

**) Ich habe mich von dieser Erscheinung mit Herrn Dr. Schuster aus Pesth, bei Versuchen über Winterl's System, durch einen genau vergleichend angestellten Versuch ebenfalls überzeugt.

Die kohlensaure Talkerde hält, wie sich aus ihrer Analyse ergiebt, durch ihre Verwandtschaft viel von diesem Zwischenmittel zurück, wovon der Kalk nur eine geringe Menge besitzt, und das dem Witherit ganz fehlt*); und das kohlensaure Kali ist in demselben Falle. Es scheint demnach die Verschiedenheit, welche die kohlensauren Verbindungen, wenn sie dem Feuer ausgesetzt werden, zeigen, von diesem Umstande abzuhängen, und die eben mitgetheilten Versuche bestätigen nur die Meinung, die bereits Herr Pictet über das Brennen des Kalks aufgestellt hat **).

Ueber den Zustand salziger Substanzen, die in einer Flüßigkeit aufgelöst sind, habe ich eine Meinung aufgestellt, die modificirt zu werden bedarf: ich behauptete, daß man während des Bestehens des flüßigen Zustandes die Bestandtheile der Salze als isolirt und alle als gleichmäßig gegenseitig auf einander wirkend ansehen müsse,

---

Zwei Glasröhren, welche Kreidestückchen enthielten, waren, die eine mit einer Retorte, die gekochtes destillirtes Wasser enthielt, versehen, die andere luftdicht verstopft, und wurden zugleich in demselben Ofen erhitzt. Gegen die Zeit, daß sie glüheten, wurde das destillirte Wasser der einen zum Sieden gebracht. Aus dieser strömte das Gas, während es in der andern kaum anfing sich zu entwickeln. Weil die Glasröhren nicht aushielten, konnten wir die Versuche nicht zu Ende führen und alle begleitende Erscheinungen beobachten, und seitdem haben mich meine Verhältnisse nicht dazu kommen lassen, sie mit zweckmäßigen Vorrichtungen zu wiederholen. G.

*) Gleichwohl läßt der künstliche kohlensaure Baryt, bei denselben Verhältnißmengen seiner Bestandtheile, leichter die Kohlensäure völlig fahren. G.

**) Bibliothèque britannique, T. XIV. p. 235. B. (P. sagt dort in einer Anm. zu Kirwan's Vers., daß sich der Bestimmung der Verhältnißmenge der Kohlensäure auf trocknem Wege ein wesentliches Hinderniß entgegen stelle, indem jene Menge variire nach dem Feuchtigkeitszustand der dem Feuer ausgesetzten Kreide, oder einer ähnlichen Verbindung. G.)

und meinte, daß abgesonderte Verbindungen erst im Augenblick des Krystallisirens oder der Fällung entständen. In dieser Meinung bin ich zu weit gegangen: es ist gewiß, daß das Kali, welches ein neutrales Salz bildet, auch auf die Säure eines andern Salzes wirke, dessen Base wiederum auf die andere Säure Wirkung ausübt; mehrere Beispiele indessen zeigen, daß der flüßige Zustand nicht gänzlich die vorherigen Verbindungen aufhebe: so kann eine Metallauflösung das Oxyd desselben Metalles auf verschiedenen Stufen der Oxydation enthalten, welches nach der zu modificirenden Meinung nicht Statt finden könnte. Ich führe ein Beispiel an, das mir von Herrn Prieur mitgetheilt worden.

Bereitet man im Kalten eine Auflösung von salzsaurem Ammonium und schwefelsaurem Kupfer, so besitzt die Flüßigkeit die dem schwefelsauren Kupfer eigene blaue Farbe; geschieht die Auflösung aber in der Wärme, oder erhitzt man die vorige, so ist die Flüßigkeit grün, welche Farbe dem salzsauren Kupfer zukommt; und so kann man durch Temperaturveränderung die Farbe der Flüßigkeit abwechselnd aus Blau in Grün, oder aus Grün in Blau umändern.

Was aus den Thatsachen hervorgeht, ist, daß in einer Auflösung von verschiedenen Verbindungen ein solches Gleichgewicht der entgegengesetzten Kräfte Statt findet, daß es von dem Grade der Auflöslichkeit oder der Wirkung des Auflösungsmittels abhängt, ob eine Scheidung erfolgt, und Verbindungen sich herauskrystallisiren oder niederschlagen: hiervon glaube ich überzeugende Beweise gegeben zu haben; aber auf dieses Resultat der Erfahrung muß auch meine Meinung über den Zustand der in Auflösung befindlichen Verbindungen eingeschränkt werden *).

*) Was Berthollet hier über den Zustand mehrerer in Auflösung befindlicher Salze sagt, scheint mir ein neuer sehr sprechen-

§. 18.

Fortsetzung der Beobachtungen über die Säuremasse der Salzsäure.

Ich bediente mich zu den im Vorigen mitgetheilten Bestimmungen eines salzsauren Gas, das einer Kälte von 12° der 100theiligen Skale unter dem Gefrierpunkte ausgesetzt gewesen, und hielt es so von Wasser hinlänglich befreit, um des etwa noch dabei befindlichen bei Bestimmung der Säuremasse nicht achten zu dürfen.

Indessen suchte ich doch, diesen letzten Hinterhalt kennen zu lernen. Mich interessirte dieses, weniger um die wahre Säuremasse in den salzsauren Verbindungen

---

der Beweis für das zu seyn, was ich im N. allg. Journ. der Chem. Bd. 6. S. 428. in der Anm. sagte, daß nämlich derselbe über die Principien seiner Erklärungen nicht mit sich selbst im Reinen sey, und daher öfters mit sich in Widerspruch gerathe.

Die hier angeführte Erfahrung beweiset nicht das Mindeste gegen oder für seine hier modificirte Ansicht, da so viele andere Ursachen, als die hier vermeinte, Statt finden können, und daß dieses auch wirklich der Fall sey, dafür kann ich folgende Erfahrungen anführen:

Fället man eine Auflösung von schwefelsaurem Kupfer mit salzsaurem Baryt, wodurch man reines salzsaures Kupfer erhält, so ist die Flüßigkeit blau. Verdünnt man grünes salzsaures Kupfer mit destillirtem Wasser, so wird es ebenfalls blau. Rose, der sich hiervon überzeugt hat, fand, daß diese eben erwähnten Flüßigkeiten denselben Farbenwechsel bei der Erhitzung und Abkühlung zeigen, den Prieur angiebt. Er bemerkt aber zugleich, daß das Blau derselben, so wie das der Prieur'schen Mischung, ein ganz anderes sey, als das des schwefelsauren Kupfers, wie derselbe bald finden werde, wenn er sie zusammenhalten wolle. Wodurch dieser Farbenwechsel eigentlich bewirkt werde, darüber giebt vielleicht eine Beobachtung des Hrn. Schulze in Kiel einen Wink, welcher fand, daß er auch in gewöhnlicher Temperatur erfolge, wenn man irgend ein Metall, z. B. Zinn, Zink, Kupfer, in die blaue Flüßigkeit stellt. G.

auszumitteln, als um die wechselseitige Wirkung der gasförmigen Substanzen aufzuklären.

Zu diesem Zweck neutralisirte ich 100 Theile mit Alkohol bereitetes und vor der Auflösung in Wasser einige Zeit im Platintiegel geschmolzenes Kali mit Salzsäure. Ich wandte alle Aufmerksamkeit an, mich zu versichern, daß ich beim Abdunsten und Trocknen der neutralisirten Flüßigkeit nichts verlöre: sie wurde bis zur Trockne destillirt; die übergegangene Flüßigkeit trübte Silberauflösung nicht. Das trockne Salz wurde aus der zerbrochenen Retorte sorgfältig gesammelt und in einem Platintiegel in ein Sandbad gesetzt; nach dieser Trocknung wurde der Tiegel mit dem Inhalt gewogen, und sodann, in einem andern Tiegel mit Sand umschüttet, einer starken Glühhitze ausgesetzt und abermals gewogen.

Während der Destillation also war bloßes Wasser in den Recipienten übergegangen; die erste und zweite Wägung gaben nur eine sehr geringe Differenz, so daß demnach bei der zweiten sehr starken Erhitzung kein anderer als von Wasser herrührender Verlust Statt gefunden hat. Es zeigte sich auch wirklich im Innern und am Deckel des Tiegels gar kein Zeichen von Sublimation; das Salz bildete ein aus krystallischen Theilchen bestehendes Glas, und zeigte in Wasser aufgelöst völlige Neutralität.

Das Gewicht des Salzes in diesem Zustande betrug nicht mehr als 126,60, woraus ich schließen muß, daß das, bis auf einen nicht berücksichtigungswerthen Rückhalt, für wasserleer gehaltene Gas in 61,5, die man (§. 13.) mit 100 Theilen Kali sich neutralisiren sah, dessen noch 34,90 enthielt. Ich wiederholte, da mich dieses Resultat in Verwunderung setzte, den Versuch zwei Mahl mit gleicher Sorgfalt; die erhaltenen Gewichte wichen aber nur um einige Tausendtel von einander ab.

Ich fürchtete, daß das, obgleich stark geglühete Kali, einen Antheil Wasser zurückhalten mögte, der mich täu-

schen könnte. Um darüber Licht zu erhalten, machte ich die Probe mit dem oben erwähnten Barytwasser: denn rührte der Verlust vom Kali her, so mußte ich in dem salzsauren Baryt einen Antheil Säure finden, aus welchem derselbe sich ergäbe; aber ich erhielt eine Verhältnißmenge, welche die Säuremasse selbst noch etwas geringer angab, als das salzsaure Kali, denn 100 Theile Baryt gaben 117,47 stark geglüheten salzsauren Baryt, und nach den durch das salzsaure Kali bestimmten Verhältnißmengen sollten 118,89 erhalten worden seyn.

Ich kann keine Veranlassung etwaigen Irrthums wahrnehmen, und muß daher schließen, daß das salzsaure Gas, nach Absetzung alles hygrometrischen Wassers, noch über die Hälfte Wasser, welches keine hygrometrischen Wirkungen mehr zeigt, enthalte; vorausgesetzt, daß der Theil Wasser, der, des starken Glühens ungeachtet, in dem Salze zurückbleiben wird, denjenigen compensirt, den das angewandte Kali nach dem Glühen noch zurückhielt: eine Voraussetzung, welche noch Ungewißheit, der man jedoch nicht ausweichen kann, übrig läßt.

Diese so große Menge Wasser in salzsaurem Gas, das man als höchst hygrometrisch trocken ansehen muß, läßt sich schwer mit einigen Meinungen eines berühmten Physikers, Herrn Dalton vereinigen, der die hygrometrischen Wirkungen, auf welche die wechselseitige Verwandtschaft der Gasarten keinen merklichen Einfluß hat, nicht von denen unterschieden, die von einer wahren Verbindung oder der chemischen Verwandtschaft abhängen. Er hat die Beobachtungen über den respectiven Zustand der Gasarten auf ihre Auflösung in Flüßigkeiten übertragen, die er bloß als einen mechanischen Erfolg ansieht *). Gleichwohl löst das Wasser ein Volum von salz-

---

*) Mémoires of Manchester, 2. Fer. Vol. I. B. Gilbert's Annalen der Physik, Bd. 21. S. 382 fg. G.

saurem Gas auf, das sehr viele Mahl größer als das seinige ist, was nicht durch eine mechanische Ursache bewirkt seyn kann; diejenigen Gasarten, die sich in geringerer Menge auflösen, sind in dieser Menge, zu einer gegebenen Quantität Flüßigkeit, unter sich sehr verschieden, ohne daß man eine mechanische Eigenschaft wahrnehmen könnte, in welcher sich ein Grund für diese Verschiedenheit finden ließe. Aber dieser Gegenstand würde eine besondere Untersuchung erfordern.

Herr Henry hat bereits bemerkt, daß man vermittelst des electrischen Funkens aus sehr trockenem salzsauren Gas eine gewisse Menge Wasserstoffgas erhalten könne, das er sehr gut von dem in ersterem aufgelöstem Wasser herleitete *): die Electricität muß aber aufhören, wirksam zu seyn, sobald die Wirkung des Gas auf das durch jene verminderte Wasser stark genug geworden ist.

Man wird nun hieraus nicht schließen dürfen, daß alle Gasarten in großem Verhältnisse latentes Wasser enthalten müssen: dies wird von der Energie der Verwandtschaft abhängen, die sie darauf ausüben. Das Ammoniumgas, z. B., kann es nicht in merklich größerm Verhältniß enthalten, als das Wasserstoffgas und Stickgas einzeln, weil sein Gewicht dem dieser beiden Gasarten entspricht, und man bei der Zersetzung desselben durch die Electricität kein Wasser bemerkt. Auch wird dieses Resultat durch die schönen Versuche Biot's bestättigt, welcher bei dem Ammoniumgas die brechende Kraft gerade so groß fand, wie sie nach den Verhältnißmengen des Wasserstoffs und Stickstoffs, seiner Bestandtheile, seyn sollte **). Gleichfalls folgt aus den vorhergehenden Beobachtungen nicht, daß das spec. Gew. des salzsauren Gas

*) Philos. Trans. 1800. V. Scherer's Journal der Chem. Bd. 5. S. 439.

**) S. dieses Journal, Bd. 2. S. 589. G.

in dem Maße wachsen müßte, als es des mit ihm in Mischung befindlichen Wassers beraubt wird: es ist sehr wahrscheinlich, daß die gegenseitige Wirkung eine sehr beträchtliche Verdichtung in dem salzsauren Gas und dem Wasserdampf hervorbringt, und fände man Mittel, letztern abzusondern, so könnte das salzsaure Gas ein weit geringeres spec. Gew. zeigen, als in seinem gewöhnlichen Zustande.

Man muß durch die Abweichung überrascht werden, die nach meinen Versuchen bei den Verhältnißmengen des neutralen salzsauren Kali, die von sehr vorzüglichen Chemikern angegeben worden, sichtbar werden: nach Herrn Kirwan verbinden sich 100 Theile Kali mit 56,3 Salzsäuremasse, und Herr Richter nimmt noch eine weit größere Menge an. Ich sage mit einigem Zutrauen, daß man keine andere, als von den meinigen nur sehr wenig abweichende Quantitäten finden können werde, indem jede das Resultat aus mehreren Proben ist, wofern man nur die Säure unmittelbar mit der vorher, um ihr Gewicht zu bestimmen, möglichst von Wasser befreieten Base verbindet, und nachher durch einen hohen Hitzgrad das Wasser der Verbindung austreibt.

Diese Reduction der Menge der Säuremasse ändert nichts in den Resultaten, die ich in Hinsicht der correspondirenden Verhältnißmengen von Säure und Alkali in den verschiedenen Verbindungen festgesetzt, und ich habe hier nichts zurück zu nehmen: man darf bloß eine Säuremasse substituiren, die sich zu der des salzsauren Gas verhält = 26,60:61,5.

Eine Salzsäure von 1063 spec. Gew. enthält nach Herrn Kirwan's Tabelle 8,25 Säuremasse in 100 Gewichtstheilen, und bei dem spec. Gew., von welchem ich sie anwandte, würde sie 8,04 davon enthalten. Legt man aber meine Versuche über das salzsaure Kali zum Grunde, würden nur 5,39 darin befindlich seyn; und

Herr Kirwan, wie anzuführen ist, suchte die Säuremassen bei bestimmten specifischen Gewichten gerade auch aus der Menge von Salzsäure, die sich mit dem wasserfreiesten Kali verbindet, zu bestimmen.

§. 19.
Von der Säuremasse der Phosphorsäure.

Die Verbindungen der Phosphorsäure haben mir Schwierigkeiten gezeigt, die mir nicht verstatteten, ihre Verhältnißmengen mit großer Genauigkeit zu bestimmen. Unterdessen, daß uns genauere Versuche dargeboten werden, wähle ich unter den von mir angestellten diejenigen aus, die mir das meiste Zutrauen zu verdienen scheinen.

Um das Verhältniß zwischen der Phosphorsäure im glasigen Zustande und demjenigen, da sie sich in einer stark geglüheten Verbindung mit alkalischer Basis befindet, kennen zu lernen, wurde in einem Platintiegel zu sehr durchsichtigen Glase geschmolzene Phosphorsäure in Wasser aufgelöst und 100 Theile aufgelöstes Kali damit neutralisirt, wozu eine Menge erfordert wurde, die 85,51 glasiger Phosphorsäure entsprach. Die mit der erforderlichen Vorsicht abgedampfte und stark geglühete Verbindung wog 150,19.

Es folget daraus, daß die glasige Phosphorsäure mehr als $\frac{1}{8}$ ihres Gewichts an Wasser zurückhält, dasjenige abgerechnet, welches ohne Zweifel auch in dem heftig geglüheten phosphorsauren Kali noch zurück bleibt: eine Erscheinung, die der bei dem Salzsäuregas bemerkten ähnlich ist.

Man konnte indessen bei Wiederholung des Versuchs nicht ein ganz gleiches Resultat erhalten; ich überzeugte mich, daß die lange geschmolzene glasige Phosphorsäure

in verstärkter Hitze sich gänzlich verflüchtige *), und es ist wahrscheinlich, daß das Verhältniß des Wassers, das sie zurückhält, bis zu ihrer gänzlichen Verflüchtigung immer abnimmt.

Auch habe ich bemerkt, daß gegen das Ende der Verdunstung der flüßigen Säure das Wasser einen Antheil Säure mit fortnehme, denn an dem Deckel des Platintiegels, worin man diese Verdunstung vollendete, blieb eine Feuchtigkeit hängen, die Anzeigen auf Säure gab.

Aus der vorhin mitgetheilten Bestimmung folgt, daß die Phosphorsäure eine etwas geringere Stärke, als die Schwefelsäure, besitzen würde, was dem im Essai de Stat. chim. T. I. p. 123. von mir Vermutheten entgegen ist **).

Die Verhältnißmenge von Säure, die mir der phosphorsaure Baryt gab, entsprach nicht der, die das phosphorsaure Kali anzeigte: der Baryt nahm auf 100 Theile nur 27,35 auf, während er nach dem Gesetz der Proportionen davon über 35 aufnehmen sollen. Diese Differenz rührt davon her, daß der phosphorsaure Baryt sich mit einem Uebermaß von Base fället, wie wir dieses selbst bei der Vermischung zweier neutralen Verbindungen gefunden haben (§. 10.), und wie es der Kalk und Baryt auch bei der Kohlensäure thun (§. 14.).

Ich habe auch versucht, die comparative Stärke der Flußspathsäure zu bestimmen, die, nach den von Hrn. Richter angegebenen Verhältnißmengen, weit größer, als die der übrigen Säuren, zu seyn scheint; fand aber Schwierigkeiten, die ich bisher nicht aus dem Wege räumen konnte. So konnte ich zum Beispiel, selbst nur in der Siedhitze des Wassers, den flußspathsauren Baryt nicht trocknen,

*) Vgl. Rose in diesem Journale, Bd. 2. S. 316. G.

**) Man sehe die hier bezogene Stelle in Rose's eben angeführter Abhandl. S. 311. G.

ohne daß sich ein Theil Flußspathsäure entwickelte, die Baryt mit sich fortriß. Uebrigens würde der flußspathsaure Baryt wahrscheinlich auch nicht die Verhältnißmengen der Flußspathsäure angeben, welche die verschiedenen alkalischen Basen neutralisiren, weil er sich ebenfalls mit einem Ueberschuß von Base niederschlägt, wenn man zwei neutrale Verbindungen zusammenmischt.

§. 22.

Resultate.

Die Kohlensäure kann, mit Hülfe der Compression, alle alkalische Basen, so, wie die übrigen Säuren neutralisiren; ich habe die bei den verschiedenen Alkalien dazu nöthigen Mengen bestimmt.

Sie bildet mit den alkalischen Basen Verbindungen, die bei sehr abweichenden Verhältnißmengen krystallisiren, und man kann nicht sagen, daß diese Gattung von Verbindung in Hinsicht derselben nur Einen festen Punkt habe.

Dieselbe Veränderlichkeit der Verhältnißmengen beobachtet man bei den sauren und alkalinischen Salzen (sels acidules et alcalinules *)), die gleichfalls alle Charactere von chemischen Verbindungen besitzen.

Die relative Stärke der Alkalien wird durch die Mengen derselben Säure ausgedrückt, die zur Neutralisirung der verschiedenen Alkalien erforderlich sind; eben so umgekehrt die relative Stärke der Säuren durch die zur Sättigung jeder derselben nöthige Menge des nämlichen Alkali.

Die Verhältnisse, welche die Stärke ausdrucken, sind für alle Säuren und Alkalien dieselben, daher, sobald

*) Es scheint mir angemessen zu seyn, mit Herrn Chenevix und Thomson durch die Vorsylben sur und sous zu bezeichnen, wie Hr. Pearson in seiner Uebersetzung der Nomenclature chimique vorgeschlagen hat. B.

man die Verhältnißmengen der verschiedenen alkalischen Basen kennt, die eine Säure in den neutralen Zustand versetzen, und die der Verbindung aus einer dieser Basen mit jeder andern Säure, man sich aus diesen Datis die Verhältnißmengen abziehen kann, die von den übrigen Basen zur Neutralisirung dieser Säure nöthig sind.

Ich habe mich bemüht, durch eigene Versuche diesen in meinem Essai de Stat. chim. aufgestellten Grundsatz, den ich bisher nur noch auf Versuche angewandt hatte, die nicht auf jenen Gegenstand gerichtet waren, auszuführen.

Es folgt aus meinen Versuchen, daß die alkalische Kraft des Ammonium, der Talkerde, des Kalks, Natron, Kali, Baryts ungefähr durch die Zahlen 213, 174, 136, 90, 62, 44 ausgedruckt werden. Die Zahl indessen, welche die Stärke des Ammonium ausdruckt ist einer Ungewißheit unterworfen, die man zu $\frac{1}{10}$ schätzen kann; auch die des Kalks ist, jedoch weniger, unsicher; die andern sehe ich als Annäherungen an, die man schwerlich wird genauer erlangen können, indem der auf diese Zahlen gegründete Calcul und der unmittelbare Versuch fast genau gleiche Resultate geben.

Die Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure und Kohlensäure besitzen eine Stärke, die mit ungefähr folgenden Zahlen in umgekehrtem Verhältniß steht: 35, 44, 50, 95. Die Phosphorsäure scheint in dieser Hinsicht wenig von der Schwefelsäure abzustehen.

Alle diese Säuren aber sind im wasserfreien Zustande angenommen und so, wie sie sich in dem geglüheten salzsauren Kali, dem geglüheten schwefelsauren Baryt, dem salpetersauren Kali, wenn es sich zu zersetzen anfängt, und in der Kohlensäure, wie sie aus einem Carbonat durch Schwefelsäure entwickelt wird, befinden.

Ich habe meine Versuche mit den von den Herrn Kirwan und Davy gegebenen Tabellen von den Säuremassen

verhältnissen verglichen, und die Abweichungen angeführt, die sich daraus für die Bestimmung der Säuremassen in der Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure ergeben.

Ich habe gezeigt, daß das salzsaure Gas, das durch eine Erkältung von 12° unter 0 von dem hygrometrisch wirkenden Wasser befreiet seyn mußte, noch über die Hälfte seines Gewichts Wasser enthalte. Aber dieses hängt von der Stärke der Verwandtschaft, die es auf das Wasser ausübet, ab, und der Wassergehalt muß demnach im Verhältniß dieser Stärke bei verschiedenen Gasarten verschieden seyn.

Die Schwefelsäure enthält auch eine große Menge Wasser, die, des Unterschieds in der Flüchtigkeit ungeachtet, durch die Verdampfung nicht davon geschieden werden kann; und dennoch übt diese Säure eine sehr starke hygrometrische Kraft auf die Atmosphäre aus. Nur wenn das Wasser in großem Uebermaße vorhanden ist, kann man dasselbe durch die Hitze verflüchtigen, ohne daß Säure mit fortgeht.

Die in den glasigen Zustand versetzte Phosphorsäure enthält mehr als ⅕ ihres Gewichts Wasser; starke Hitze kann von diesem Wasser nichts verdünsten, ohne daß nicht durch die Wirkung, die es auf die Säure ausübt, eine Theilung erfolge, und ein Antheil Säure mit verdampfe. Nachdem diese Theilung bis auf einen gewissen Punkt gekommen, bestimmt das Wasser die Phosphorsäure, sich gänzlich mit ihm zu verflüchtigen.

Das Wasser, das in den vorhin erwähnten Fällen offenbar durch die Kraft, welche die chemischen Verbindungen bewirkt, die Verwandtschaft, zurück gehalten wird, kann nur durch die Wirkung einer andern Verwandtschaft, wie die eines Alkali zu einer Säure, abgeschieden werden. Ein Theil davon aber wird ohne Zweifel auch durch die salzige Verbindung noch zurückgehal-

ken, und bewirkt in den letzten chemischen Resultaten Unsicherheit. Dieser Rückhalt von Wasser darf in den Fällen nicht außer Acht gelassen werden, wo es zersetzt werden und Erscheinungen veranlassen kann, die sich aus dieser Zersetzung sehr leicht erklären lassen.

Solchergestalt müssen die Erfolge, die von der Verwandtschaft abhängen und die, welche von physischen Eigenschaften herrühren, bei der Erklärung der durch die gegenseitige Wirkung verschiedener Substanzen bewirkten Erscheinungen, unterschieden und gegen einander abgewogen werden.

Nachtrag

zu vorstehender Abhandlung Berthollet's,

betreffend

die Verhältnißmengen der Bestandtheile des schwefelsauren Baryts;

von

V. Rose.

Herr Berthollet giebt in der so eben erschienenen troisième suite des recherches sur les lois de l'affinité §. 15. pag. 85. (S. oben S. 299.) das Verhältniß der Bestandtheile im schwefelsauren Baryt ganz anders an, als es durch die Versuche von Richter, Kirwan, Klaproth, Bucholz und meine eigenen bestimmt war. Anstatt, daß jene Chemiker fast übereinstimmend 67 Baryt und 33 Säure nennen, giebt Herr Berthollet 74 Baryt und 26 Schwefelsäure an.

Wenn die Resultate der Versuche eines so äußerst scharfsinnigen Mannes, wie Berthollet, so sehr weit von dem abweichen, was man bis dahin für Wahrheit

annahm, und mit vollem Recht dafür annehmen mußte, weil die Versuche sehr vieler geübten und erfahrnen Chemiker dafür sprachen, wenn überdies der Gegenstand so wichtig ist, als der in Rede stehende, weil er mit so vielem Anderem in Verbindung steht, so muß nothwendig eine neue Revision vorgenommen werden, und ich unterzog mich dieser Arbeit um so mehr mit einem gewissen Eifer, da von der Bestimmung der Bestandtheile des Schwerspaths, die Berechnung der Verhältnisse so vieler andern Verbindungen abhängt.

Aus welchen Gründen B. die Art, nach der andere Chemiker dies Verhältniß bestimmt haben, verwirft, ist nicht einzusehen, da er selbst sich darüber nicht erklärt; aber er verwirft es, da er dem von Thenard in den Annales de Chimie Tom. 32. p. 266. angegebenen den Vorzug giebt. Glaubte er etwa, daß der kohlensaure Baryt zu dieser Bestimmung deshalb nicht geeignet sey; weil man das Verhältniß der Kohlensäure nicht mit völliger Gewißheit bestimmen, es mithin auch nicht mit völliger Zuversicht wissen könne, wieviel wahren Baryt man darin habe? Aber er selbst giebt dies Verhältniß S. 80. seiner Abhandlung in dem künstlichen kohlensaurem Baryt zu 0,21 an, und äußert nicht das mindeste Bedenken über die Richtigkeit dieser Angabe.

Indessen seine Gründe mögen gewesen seyn, welche sie wollen; es war nothwendig auch den von ihm vorgezeichneten Weg zu gehen, und zu erwarten, was auf diesem für Resultate erhalten werden würden.

Ganz genau B's Vorschrift zu folgen, war indessen nicht möglich. B. destillirte eine bestimmte Menge Barytwasser in einer Retorte bis zur Trockne, zerbrach dann die Retorte, brachte den trocknen Baryt in einen Platintiegel, und erhielt ihn einige Zeit rothglühend. Die erhaltene Menge des geglüheten Baryts zeigte ihm, wieviel davon in einer bestimmten Menge seiner Auflösung ent-

halten war. Aber ich behaupte gerade zu, daß es nicht möglich ist, allen Baryt rein und ohne Verlust aus der Retorte herauszunehmen. Wendet man zu der Untersuchung eine Auflösung an, die mehr als 0,03 Baryt enthält, so läuft man Gefahr, daß sie bei einer Temperatur, die niedriger als 10° R. ist, sich krystallisirt, und wenn sie dann zu ferneren Arbeiten gebraucht werden soll, erst wieder erwärmt werden muß; wendet man aber eine Auflösung an, die nicht mehr, oder, was noch besser ist, nicht völlig 0,03 reinen Baryt enthält, so bleibt sehr viel an den Seitenwänden der Retorte zurück, was sich schlechterdings nicht ohne Verlust sammeln läßt. Berthollet's Auflösung hat wahrscheinlich noch nicht einmal 0,03 Baryt enthalten, wenigstens hat er zur Bestimmung des Kohlensäuregehalts eine solche angewandt, welche nur 0,015 hatte, denn er sagt S. 73. (oben S. 292.), daß das Kilogramm von seinem Barytwasser 15,588 Grammen davon enthalten hätte. War das, welches zur Bestimmung der Schwefelsäure dienen sollte, eben so schwach, so trift ihn mein Vorwurf beinahe doppelt. Ferner ist es schwerlich zu vermeiden, daß der Baryt bei dem Ueberbringen aus der Retorte und bei dem Glühen zwischen Kohlen nicht Kohlensäure annehmen sollte; und daß dies bei B's Versuch der Fall gewesen sey, ist mir deshalb um so wahrscheinlicher, da er das Schmelzen des reinen Baryts gar nicht beobachtet hat.

Ich glaubte mithin, die Bestimmung der Mächtigkeit meiner Baryt-Auflösung weit sicherer machen zu können, wenn ich den Baryt, welchen die Auflösung zurückließ, bloß in der Retorte ausglühete. Ich wählte dazu eine Retorte, deren Kugel etwa 8 Unzen faßte; den Hals derselben schnitt ich so weit ab, daß seine Länge nur etwa 4 bis 5 Zoll betrug, und erwärmte dann diese Retorte über Kohlenfeuer so lange, bis ich sicher seyn konnte, alle Feuchtigkeit davon weggeschaft zu haben. Nachdem

sie nun in der geheitzten Stube wieder bis zu der Temperatur derselben erkaltet und mit einem gesunden, sehr gut passenden, Korkstöpsel versehen war, wurde sie genau gewogen, das Gewicht bemerkt, dann halb voll Barytwasser gefüllt, und das Gewicht desselben ebenfalls genau bemerkt. Der Hals der Retorte wurde mit reinem destillirten Wasser nachgespület, und die Retorte selbst, nach angelegter Vorlage, dem freien Kohlenfeuer ausgesetzt. Nachdem bei gelinder Wärme alle Flüßigkeit übergegangen war, wurde eine andere ganz trockene Vorlage angelegt, die Retorte bis zum Glühen erhitzt, und so mehrere Stunden lang erhalten. Dies konnte aber, ohne daß die Retorte geschmolzen wäre, nicht anders bewirkt werden, als dadurch, daß ich die Aschenthür des Ofens genau verschloß, um alle Zugluft zu vermeiden, und die Retorte ganz und gar mit bereits glühenden Kohlen bedeckte, die, so bald sie zu verlöschen anfiengen, mit anderen während der Zeit glühend gemachten vertauscht wurden, welches Verfahren ich so lange wiederholte, bis in dem Halse der Retorte auch nicht ein Hauch von Feuchtigkeit sich weiter zeigte. Um dies genau beobachten zu können, wischte ich von Zeit zu Zeit die Feuchtigkeit, die sich in dem Hals der Retorte noch ansetzte, mit sehr trockenem Löschpapier weg, welches um einen Draht gebunden war. Wenn endlich gar kein Hauch sich weiter ansetzte, so wurde die Retorte aus dem Feuer genommen, wieder verkorkt, und nachdem sie in dem geheitzten Zimmer wieder erkaltet war, genau gewogen. Der Ueberschuß, den sie über ihr eigenes Gewicht hatte, zeigte die Menge des Baryts an, den die zur Untersuchung angewandte Barytauflösung enthielt. Entweder wog ich nun so viel Barytwasser ab, daß darin, dem aufgefundenen Verhältniß nach, genau hundert Grane Baryt enthalten seyn mußten, oder ich wog ein beliebiges Quantum ab, und berechnete, wie viel Baryt darin

enthalten seyn konnte, sättigte dann ein solches Quantum mit reiner Salpeter- oder Salzsäure, und that so lange Glaubersalz-Auflösung hinzu, als noch ein Niederschlag erfolgte. Dieser wurde sorgfältig ausgewaschen; alles Waschwasser aber, um zu vermeiden, daß mit demselben nicht auch etwas von dem Niederschlag verloren ginge, in ein anderes größeres Glas abgegossen, und was sich hier etwa noch absetzte, dem Präcipitat wieder zugefügt. Dieser wurde dann auf ein abgewogenes Filtrum gesammelt, getrocknet, zuerst mit dem Filtrum gewogen, dann von demselben abgenommen, geglüht und wieder gewogen. Das Uebergewicht des schon getrockneten Filtrums wurde dem Gewicht des geglüheten Baryts zugerechnet, da dieser durch das Glühen höchstens 0,015 verliert, und im Filter höchstens ½ Gran zurückbleibt.

In den drei letzten auf diese Art angestellten und als gelungen anzusehenden Versuchen aber gaben:

1) 100 Gran Baryt 146,33 schwefelsauren Baryt.
2) 100 Gran Baryt 148 schwefelsauren Baryt.
3) 100 Gran Baryt 147,5 schwefelsauren Baryt.

Berechnet man hieraus das Verhältniß in hundert Theilen schwefelsauren Baryts, so giebt der erste Versuch 69,09 Baryt und 30,91 Schwefelsäure, oder, bis auf ein Minimum, wie es Bucholz in seinen Beiträgen anfangs angegeben, und wie es auch Richter bestimmt hatte, 69 Baryt und 31 Schwefelsäure; der zweite Versuch giebt 67,56 Baryt und 32,44 Schwefelsäure, ganz mit Bucholz's letzter Angabe, auch mit der meinigen, übereinstimmend, und der dritte 67,77 Baryt und 32,23 Schwefelsäure.

Berthollet könnte meinem Verfahren nur noch den Vorwurf machen, daß durch das Ausglühen in der Retorte nicht, wie bei ihm im Platintiegel, alle Feuchtigkeit weggeschaft worden wäre; aber weit gefehlt, daß dieser Umstand etwas für ihn bewiese, würde er im Ge-

gentheil beweisen, daß die Wahrheit noch weiter von seiner Bestimmung entfernt wäre, als meine, mit den Annahmen der besten Chemiker übereinstimmende, Versuche.

Eben diese Uebereinstimmung, mit anderen, auf andern Wegen erhaltenen, Resultaten bürgt auch dafür, daß alles Wasser weggeschaft ist. Aber dies zu erhalten ist in der That eine schwierige, recht mühsame, Arbeit, und ich mußte durch manchen mißglückten Versuch erst lernen. Entweder die Retorte schmilzt, oder es bleibt Wasser zurück. Ersteres begegnete mir anfangs mehrere Mahle, bis ich durch Uebung dahin gelangte, bei Vermeidung alles Zuges die Retorte stundenlang glühend zu erhalten; wenn aber der Baryt nicht ganz trocken war, so erhielt ich ein dem Berthollet'schen sich mehr näherndes Verhältniß. Bei den drei hier angeführten Versuchen habe ich zu jedem eine andere, neu bereitete, Barytauflösung angewandt; jede Auflösung wurde zweimal, mit 2 nicht gleichen Quantitäten derselben geprüft, und nun aus der Mittelzahl der Gehalt an Baryt berechnet, wenn nämlich beide Versuche bis auf eine Kleinigkeit übereinstimmten. Mit jedem Barytwasser wurden wiederum 2 Versuche gemacht, nemlich erst wurden acht Unzen davon abgewogen und berechnet, wie viel Baryt darin enthalten seyn könnte, dann aber wurde noch berechnet: in wie viel Auflösung sind hundert Gran enthalten? auch dieses Quantum wurde abgewogen, und dann wie das erste nach oben angezeigter Art in schwefelsauren Baryt umgewandelt, und ich war nur dann zufrieden, wenn beide übereinstimmten. Die 3 oben angeführten Versuche sind also eigentlich das Resultat von zwölf mühseligen Versuchen, deren jeder mehrere Stunden erfordert.

Noch muß ich erinnern, daß, wenn man die Barytauflösung nicht sehr langsam und mit Vermeidung alles starken Kochens destillirt, Baryt mit übergeführt wird. Dies verursacht dann, daß man den Barytgehalt zu ge-

ringe, und, weil man nachher von frischem Barytwasser mehr schwefelsauren Baryt erhält, als man von der Menge, die man zu haben wähnt, eigentlich erhalten könnte, in demselben die Menge der Schwefelsäure zu hoch anschlägt. Aber auch bei der langsamsten Verdunstung geht etwas Baryt mit über, wie die Trübung des Destillats durch Glaubersalz beweiset; jedoch nur so wenig, daß es nicht bedeutenden Einfluß hat.

Bei dem Fortschaffen des letzten Antheils von Wasser aus dem Baryt geht auch immer etwas Ammonium weg, wenn der Baryt aus salpetersaurem Baryt bereitet war. Sonderbar genug; denn woher nimmt der Stickstoff, der seinen Ursprung wohl aus der Salpetersäure hat, den Wasserstoff?

Ich hoffe, durch diese Arbeit das Verhältniß im schwefelsauren Baryt nun gegen alle fernere Einwendung festgestellt zu haben, und hoffe Hrn. B. zu einer nochmahligen Revision seiner Arbeiten zu bewegen. Ich bin überzeugt, er werde, was er dann findet, offenherzig der Welt mittheilen, und entweder der Meinung beitreten, oder uns zeigen, wie und warum wir geirrt haben.

Zweiter Nachtrag

zu Berthollet's Abhandlung,

betreffend

die Verhältnißmengen der Bestandtheile im salzsauren Silber und den salzsauren Neutralsalzen;

von

C. F. Bucholz.

Vor bereits 7 Jahren stellte ich eine Reihe von Versuchen an, um das Mischungsverhältniß des Hornsilbers,

worüber die Angaben verschiedener Scheidekünstler noch unbestimmt und schwankend waren, genauer fest zu setzen (Beiträge zur Erweiterung und Berichtigung der Chemie, 1800. 2tes Heft). Ich gieng dabei von dem Grundsatz aus, daß ohne richtige Kenntniß des Silberoxydes jenes Verhältniß nicht genau bestimmt werden könne, und unternahm es daher, das Mischungsverhältniß des Silberoxydes auf dem geraden Wege zu prüfen, wozu ich Silberoxyd, aus reinem salpetersaurem Silber durch reines Aetzkali gefället, anwendete. Allein die spätern Erfahrungen der Scheidekünstler über die Natur der durch den Weg der Niederschlagung erhaltenen Metalloxyde, nach welchen diese in der Regel immer noch entweder etwas von dem Auflösungs- oder von dem Fällungsmittel, oder auch von beiden zugleich, enthalten, und folglich nie als reine Verbindungen des Metalls mit dem Sauerstoff angesehen werden können, mußten über die Reinheit des auf eben bemerkte Art bereiteten Silberoxydes Zweifel erregen, und diese sich auch auf die Richtigkeit der Resultate, bei welchen diese Reinheit vorausgesetzt war, ausdehnen. Außerdem stießen mir auch noch von einer andern Seite Zweifel gegen jene Richtigkeit auf: so bei der Analyse des salzsauren Kalks, behufs welcher ich den Kalk durch kleesaures Kali und das Krystallwasser durchs Glühen absonderte und bestimmte, und aus dem Fehlenden den Gehalt an Salzsäure folgerte. Zur Prüfung dieses Resultats fällete ich aus einem andern Antheile die Salzsäure zu Hornsilber und berechnete jetzt, nach dem von mir aufgestellten Mischungsverhältnisse des letztern, die Menge der Salzsäuremasse im salzsauren Kalk. Diese mit der durch die Kleesäure gefundenen Menge des Kalks zusammengerechnet gab mir nun für das Wasser einen weit größern Rest, als nach dem ersten Versuch in dem salzsauren Kalk davon enthalten seyn konnte. Da ich diese Bedenklichkeiten mir durch mehrere Annahmen nicht genügend

lösen konnte, so beschloß ich, unter günstigen Umständen eine Revision meiner frühern Untersuchung vorzunehmen, worin mir indessen mein hochgeachteter Freund, Herr Assessor Rose, zuvorkam. Seine Versuche sind im Neuen allgem. Journal der Chemie Bd. 6. Seite 22 — 34 mitgetheilt worden. Bei Festsetzung des Mischungsverhältnisses des salzsauren Silbers und des Silberoxydes, legte R. die Kenntniß von dem des salzsauren Baryts und dem Silbergehalt des Hornsilbers zum Grunde. Indem nämlich eine bestimmte Menge salzsaurer Baryt, dessen Gehalt an Salzsäuremasse bekannt war, zu Hornsilber gefällt wurde, so ließ sich leicht finden, wie viel Salzsäure in 100 des entstandenen salzsauren Silbers befindlich war, und da auch der Gehalt an metallischem Silber in so viel Hornsilber genau bestimmt war, so ergab sich das Fehlende für den Gehalt an Sauerstoff.

Nach Rose's Versuchen ergiebt sich in dem geglüheten salzsauren Baryt, dem salzsauren Silber und dem Silberoxyd folgendes Bestandtheilverhältniß:

Salzsaurer Baryt.	Salzs. Silber.	Silberoxyd.
75,69 Baryt	75,18 Silber	91,38 Silber
24,31 Salzsäure	17,74 Salzsäure	8,62 Sauerstoff.
	7,08 Sauerstoff.	

Ich führe nur diese drei Angaben hier auf, da die jetzigen Versuche sich nur auf diese beziehen, und nach denselben, wenn sie richtig befunden worden, meine frühern Angaben durch Berechnung leicht berichtigt werden können.

1. Salzsaurer Baryt.

a) Rose giebt das Krystallwasser in dem krystallisirten salzsauren Baryt auf 0,165 an. Bei meiner frühern Arbeit fand ich durch 2 übereinstimmende Versuche den Verlust durch Glühen = 0,16, der auch durch nachheriges glühendes Schmelzen nicht vergrößert wurde.

Die kleine Abweichung von Rose veranlaßte mich indessen zur Wiederholung. 100 Gr. in großen Tafeln krystallisirter salzsaurer Baryt wurden in einem genau tarirten, in einem Tiegel mit gepülverter Kreide umgebenen, Glase bis zum Glühen erhitzt und ¼ Stunde darin erhalten, wodurch 15½ Gran verloren gegangen waren, und die Krystalle noch ihre äußern Umrisse behalten hatten. Nach nochmaligem ¼stündigen Glühen bis zum anfangenden Schmelzen betrug nun der Verlust 16 Gran, der auch nach dem wirklichen Flusse bei nochmahligem Wiegen nicht höher befunden wurde. Dasselbe Resultat gab ein zweiter Versuch. Ich halte mich nun nach dieser genauen Uebereinstimmung von 4 Versuchen zu verschiedenen Zeiten für berechtiget, das Krystallwasser im salzsauren Baryt zu 0,16 anzunehmen *).

b. 100 Gran salzsaurer Baryt von oben erwähnter Beschaffenheit wurden in 24 Unzen destillirtem Wasser aufgelöst und durch reine Schwefelsäure vollständig zerlegt. Der geglühte Niederschlag betrug 92½ Gran. Das wohlausgesüßte Filter hatte in scharf getrocknetem Zustande einen Zuwachs von 1½ Gran; wodurch die ganze Menge des gebildeten schwefelsauren Baryts sich zu 94 Gran ergiebt. Die Wiederholung dieses Versuchs gab mir 92 Gran Niederschlag, und am Filter Zuwachs 2½ Gran; zusammen also 94½. Da nun ein von mir bei anderer Gelegenheit angestellter Versuch ebenfalls 94½ Gr., so wie ein gleicher im ersten Hefte meiner Beiträge S. 56. erzählter Versuch 94⅔ Gran Niederschlag von derselben Menge krystallisirten salzsauren Baryts geliefert haben, so glaube ich, im Mittel 94½ Gran schwefelsauren Baryt, als das Product der Zerlegung von 100 Gran krystalli-

*) Diese Differenz hat übrigens auf Rose's übrige Angaben gar keinen Einfluß, da er mit geglühetem salzsauren Baryt arbeitete. G.

sirtem salzsauren Baryt durch Schwefelsäure, als der Wahrheit am nächsten, annehmen zu können. Dieses stimmt auch mit der Erfahrung Rose's völlig überein; denn derselbe erhielt bei Anwendung von 100 Gran wasserfreiem geglühten salzsauren Baryt $112\frac{1}{2}$ Gr. schwefelsauren Baryt, woraus sich für 84 Gran des ersten Salzes, welche Menge nämlich 100 Gran krystallisirtem gleich kömmt, genau $94\frac{1}{2}$ Gran schwefelsaurer Baryt ergeben. — Da nun als mittleres Resultat der Versuche Klaproth's, Withering's, Rose's, Bucholz's, das Mischungsverhältniß des geglühten schwefelsauren Baryts sich zu 67,5 Baryt und 32,5 Schwefelsäure bestimmen läßt, so folgt daraus, daß in den erhaltenen $94\frac{1}{2}$ Gr. schwefelsauren Baryts $63\frac{63}{80}$ Gr. reiner Baryt enthalten sind, welcher folglich den Bestandtheil von 100 Gran krystallisirtem salzsauren Baryt ausmacht. Aus der Kenntnis dieses Resultats und den über den Gehalt an Krystallwasser ergiebt sich der Gehalt an Salzsäure zu $20\frac{17}{80}$ Procent; denn $100 - 16 - 63\frac{63}{80} = 20\frac{17}{80}$, welches Resultat von dem von Rose über denselben Gegenstand nicht sehr abweicht; denn nach diesem betrüge derselbe $20\frac{1051}{2580}$ Procent.

2. Salzsaures Silber.

a. 100 Gran reines, aus reinem salzsauren Silber reducirtes Silber wurden in einer halben Unze reiner Salpetersäure von 1,265 Eigenschwere durch Hülfe der Siedhitze aufgelöst, die Auflösung hierauf mit 16 Unzen lauwarmen destillirtem Wasser *) vermischt, und durch reine Salzsäure zerlegt. Der gehörig behandelte und zuletzt in einem gewogenen Gläschen zum glühenden Fluß gebrachte Niederschlag betrug $132\frac{1}{4}$ Gran. Das

*) Lauwarmes Wasser nehme ich deshalb, weil sich der Niederschlag weit schneller und vollständiger ausscheidet, und weit leichter kann ausgewaschen und von der Flüßigkeit getrennt werden. B.

Filter hatte einen Zuwachs von fast ½ Gran. Sämmtlich erhaltenes salzsaures Silber betrug sonach beinahe 133¾ Gran. Bei der Wiederholung dieses Versuchs ergaben sich an geschmolzenem salzsauren Silber 132 Gran; das Filter hatte einen Zuwachs von 1 Gran. Es waren folglich 133 salzsaures Silber gebildet worden, wodurch sich die Angaben Bergman's, Wenzel's, Kirwan's, Klaproth's und Rose's auf das vollständigste bestätigen, und es muß als Wahrheit anerkannt werden, daß das völlig trockne salzsaure Silber ¾ oder 0,75 metallisches Silber enthalte.

Um mich zu versichern, ob nicht die sauren Flüßigkeiten der beiden letzterzählten Versuche einen bedeutenden Hinterhalt von salzsaurem Silber aufgelöst enthielten, wurden sie mit reinem Natrum neutralisirt und durch Schwefelwasserstoffammonium geprüft: allein es erschien kaum eine Spur von einem dunkelgefärbten Niederschlag.

b. 100 Gran salzsaurer Baryt von mehrerwähnter Beschaffenheit wurden in 12 Unzen lauwarmen destillirtem Wasser aufgelöst, hierauf unter anhaltendem Umschütteln, zur Absonderung sämmtlicher Salzsäure eine gesättigte salpetersaure Auflösung des reinsten Silbers hinzugefügt. Das erhaltene salzsaure Silber wog geschmolzen genau 115 Gran und das Filter hatte einen Zuwachs von 1 Gran; überhaupt also 116 Gran. In diesen sind die als Bestandtheil von 100 Gran krystallisirtem salzsauren Baryt gefundenen $20\frac{1}{8}\frac{7}{0}$ Gran Salzsäure enthalten, und es wird sich durch eine leichte Rechnung finden, daß 100 Theile salzsaures Silber an Salzsäuremasse enthalten $17\frac{1}{4}\frac{2}{6}\frac{7}{4}$ Theile: ein Resultat, welches von dem von R. gefundenen zu 17,74 nur wenig abweicht, und wir werden uns nicht sehr von der Wahrheit entfernen, wenn wir in 100 Theilen völlig trocknen salzsauren Silbers im Mittel den Gehalt an Salzsäure zu 17,5 bestimmen.

In einem zu mehrerer Sicherheit angestellten zweiten Versuche wurden 114$\frac{1}{2}$ Gran geschmolzenes Hornsilber und $\frac{1}{2}$ Gr. Zuwachs am Filter, also überhaupt 115 Gr. erhalten; wodurch sich der Säuregehalt in 100 zu 17$\frac{52}{92}$ ergiebt, was mit den vorhin angenommenen 17,5 sehr nahe übereintrifft.

Da nun, wie es sich durch diese Versuche bestätiget hat, 100 Theile vollkommen trocknes salzsaures Silber 75 Theile metallisches Silber und 17,5 Salzsäuremasse enthalten; so ergiebt sich daraus der Gehalt an Sauerstoff zu 7,5 in besagter Menge. Es folgt ferner daraus, daß, wenn 82$\frac{1}{2}$ Theile Silberoxyd 7,5 Theile Sauerstoff enthalten, 100 Theile Silberoxyd zusammengesetzt seyn müssen aus: 90,$\frac{30}{33}$ Silber und 9,$\frac{3}{33}$ Sauerstoff; und da 75 Theile Silber 7,5 Theile Sauerstoff aufnehmen, so müssen 100 Theile von jenem 10 Theile von diesem aufnehmen, oder überhaupt befinden sich im Silberoxyde $\frac{10}{11}$ Theile Silber mit $\frac{1}{11}$ Theil Sauerstoff vereinigt.

Es ergiebt sich übrigens aus den bis jetzt mitgetheilten, zur Prüfung der Rose'schen Angaben über mehr bemerkte Gegenstände angestellten, Versuchen die Richtigkeit derselben in der Hauptsache, da die Resultate der Meinigen nur unbedeutend davon abweichen; und das chemische Publicum, und besonders der Verfasser dieser Abhandlung, muß Herrn Rose dafür sehr viel Dank sagen, daß derselbe diesen Gegenstand, so bald und auf die zweckmäßigste Art aufgeklärt hat, und dadurch die Irrthümer, welche durch meine Arbeit unvorsätzlicher Weise in das System unsrer chemischen Kenntnisse gebracht worden sind und noch hätten können gebracht werden, beseitiget hat. Es ist uns außerdem durch das Rose'sche Verfahren bei Ausmittelung ähnlicher chemischen Wahrheiten ein Weg gezeigt worden, auf welchem man auch indirect zum Ziel gelangen kann, wenn es die Umstände verhindern, daß es direct geschehe.

Aus den erhaltenen Datis lassen sich nun auch meine Angaben über die Mischungsverhältnisse verschiedener salzsauren Salze, (Siehe 3. Heft meiner Beiträge S. 127—147) berichtigen; wenigstens die des salzsauren Kali und Ammonium, die mir fast dieselbe Menge salzsaures Silber gaben, wie Rose erhielt. Doch werde ich auch diese meiner damahligen Versuche bey einiger Muße nochmahls durcharbeiten.

Zusammenstellung der von Rose und mir erhaltenen Resultate.

Der salzsaure Baryt enthält in 100 Theilen:

	nach Rose	nach Bucholz
an Baryt	$63\frac{4533}{20000}$	$63\frac{63}{80}$ Theile.
— Salzsäure	$20\frac{5467}{20000}$	$20\frac{17}{80}$ —
— an Krystallwasser	$16\frac{10000}{20000}$	16 —
	100	100 —

und das salzsaure Silber enthält in 100 Theilen:

	nach Rose	nach Bucholz
Silber	75,18	75,00
Salzsäure	17,74	17,50
Sauerstoff	7,08	7,50
	100	100

und das Silberoxyd ist zusammgesetzt in 100 Theilen:

	nach Rose	nach Bucholz
aus	91,38 Silber	$90\frac{30}{33}$ Silber
—	8,62 Sauerstoff	$9\frac{3}{33}$ Sauerstoff

also nach Rose fast aus $\frac{10}{11}$ Silber und $\frac{1}{11}$ Sauerstoff, nach mir genau aus $\frac{10}{11}$ Theilen Silber und $\frac{1}{11}$ Theil Sauerstoff; worin auch Kirwan nicht sehr abweicht, welcher annimmt, daß 100 Theile Silber 10,8 Sauerstoff aufnehmen *).

*) Vergl. auch Proust über das salzsaure Silber und das Silberoxyd in diesem Journale, Bd. 1. S. 508 fg. G.

12.

Beitrag zur Prüfung des Winterl'schen Systems; enthaltend eine Untersuchung des neuesten Verfahrens Winterl's die Andronie zu gewinnen,

von

C. F. Bucholz.

Bekanntlich sind seit mehreren Jahren Winterl und seine Anhänger bemüht gewesen, ihre besondern eigenthümlichen Ansichten der Chemie, welche nichts weniger zum Zwecke haben sollten, als das neuere, durch den unsterblichen Lavoisier gegründete, System der Chemie zu vervollständigen, zu berichtigen, hier und da wohl gar über den Haufen zu werfen, und uns auf einen bis jetzt noch unerreichten hohen Standpunkt in der Naturkunde zu bringen, bei den übrigen Physikern Europa's Eingang zu verschaffen. Bis jetzt scheint es aber denselben hierin nicht nach Wunsch gelungen zu seyn. Die Ursache davon ist nicht fern zu suchen. Ein System, welches sich zum Theil auf eine Menge schlecht, oder gar nicht, bewiesener Thatsachen und auf die Annahme nicht bewiesener problematischer Stoffe gründet, oder wirkliche Thatsachen mit Gewalt und unnatürlich zu seinem Zwecke benutzt

nutzt, außerdem in einer eignen, bis dahin ungewöhnlichen, Sprache geschrieben ist, wie kann das Ansprüche auf schnelle Aufnahme machen und Liebe für eine richtige Prüfung erregen. Wem fällt hierbei nicht sogleich die wundervolle Andronie und Thelyke ein, wovon die erste als völlig bewiesen angesehen und im Systeme Winterl's als Bestandtheil vieler Dinge bestimmt aufgeführt wird und zur Erklärung mancher Erscheinungen, die entweder ungezwungen nach unsern gewöhnlichen Ansichten in der Chemie, oder bis jetzt gar nicht, zu erklären sind, angewendet wird. Hat Winterl die Andronie, die nach dessen Behauptungen sich so häufig in der organischen Natur befinden soll, wirklich dargestellt, um alle die merkwürdigen Versuche, die er uns in seinen Schriften erzählt, damit anstellen zu können, warum sendete er nicht davon zur Untersuchung dieses problematischen merkwürdigen Stoffs, an einige bewährte und gewissenhafte Scheidekünstler, als einen Rose, Klaproth, Vauquelin u. s. w.? Von der Geschicklichkeit und Wahrheitsliebe solcher Männer wäre gewiß die Bestätigung oder Verwerfung der Winterl'schen Sätze und Behauptungen über diesen Gegenstand zu erwarten gewesen, und im ersten Fälle hätte Winterl nun eine weitere und schnellere Prüfung seiner übrigen aufgestellten Meinungen u. s. f. sicher hoffen können; weil man in einer der wichtigsten Angaben Wahrheit gefunden und dadurch ein gutes Vorurtheil für die ganze Sache bekommen haben würde. So hat nicht nur Winterl dieses unterlassen, sondern es ist auch bis diesen Augenblick noch keinem von seinen Schülern, die sich deshalb gewiß alle Mühe werden gegeben haben, gelungen, nur eine geringe Portion Andronie darzustellen *). Wenn nun auch, wie einer oder der an-

*) Herrn Jacobson ausgenommen. S. N. allg. Journ. der Chemie Bd. 6. S. 605. Ich bitte bei dieser Gelegenheit,

dere der letztern wähnt, mit der Nichtexistenz der Andronie, die Winterl'schen Ansichten der Chemie u. s. f. in der Hauptsache bestehen könnten, so steht oder fällt doch, meinem geringen Bedünken nach die Glaubwürdigkeit der übrigen Angaben eines Mannes, die ohnehin an das Gebiet des Ungewöhnlichen und Unwahrscheinlichen gränzen, mit einer der vorzüglichsten Angaben desselben. Die Richtigkeit dieses Satzes scheint Winterl auch neuerdings wirklich dringend gefühlt zu haben; denn in einem Briefe desselben an Herrn Gehlen, welchen mir mitzutheilen letzterer die Güte hatte, drückt er sich hierüber gleich Anfangs folgendermaßen aus: „Es „ist Niemand besser als Ihnen bekannt, wie sehr das „Schicksal meiner aufgestellten Ansichten von einer si„chern Darstellung der Andronie abhange" u. s. f. Der Inhalt dieses und eines spätern Briefs an Ebendenselben betrift nun eine Methode, wodurch es W. wirklich gelungen sey, Andronie darzustellen, welche er mittheilt, und zu deren Prüfung er Hrn. Gehlen auffordert, und ihn bittet, im Fall er sich nicht damit beschäftigen könne, es Hrn. Rose in Berlin oder mir aufzutragen. Wegen der bestimmten Versicherung Winterl's, Andronie erhalten zu haben, und rücksichtlich der genauern Beschreibung seines Verfahrens, beschloß ich, seine und Herrn Gehlen's Wünsche hierüber zu erfüllen, wozu ich (ich muß es gestehen), unter andern Umständen nicht sehr geneigt gewesen seyn würde.

(Das Verfahren war das in der oben befindlichen Abhandlung von Winterl beschriebene, der Apparat derselbe, jedoch mit der Ausnahme, daß Winterl damahls statt der Wanne und Glocke, unter welche der Hals der

---

einige durch den Corrector in diesem Hefte veranlaßte Fehler in den Namen zu verbessern: nämlich Viborg statt Wilborg und Bucholz statt Buchholz. G.

Retorte c ging, ein bloßes mit etwas Wasser gefülltes Glas zur Sperrung anlegte, indem er erst nachher zu jener Abänderung veranlaßt wurde. Hr. Bucholz hat daher in seinen Versuchen die dort von Winterl angeführten Umstände nicht beachten können. G.).

Weil W. einen Thontiegel zur Verpuffung des Salpeters mit der Kohle vorschreibt, so bemerkte Hr. Gehlen in seinem Schreiben an mich mit Recht, daß dabey Winterl dem Vorwurfe nicht ausgewichen sey, daß das Kali des Salpeters auf die Tiegelmasse habe wirken können, wofür auch die von W. beobachtete Absetzung von Kieselerde spreche, die im Salpeter nicht vorhanden sey, und von der angewandten Menge Kohle nur in sehr geringer Menge dargereicht werden könne; er erinnerte ganz richtig, daß man die Verpuffung in einem rein silbernen Gefäße, oder in einem ausgehöhlten Stück Kreide anstellen müsse u. s. f. Daß ich hierin Herrn G's Vorschlage gefolgt sey, wird sich aus der Erzählung meiner nun mitzutheilenden Prüfung des mehrerwähnten Verfahrens ergeben.

Da eben zur Zeit des Empfangs des Schreibens von Hrn. Gehlen ziemliche Kälte mit Schneewetter eingetreten war, so wollte ich keinen Augenblick vorbeilassen, um diese günstigen Umstände zu meinem Vorhaben zu benutzen. In dieser Absicht unternahm ich sogleich die Bereitung einer nöthigen Portion völlig gereinigten Salpeters, indem ich 4 Pfund eines schon zum medicinischen Gebrauch sattsam gereinigten Salpeters nochmals auflöste und anschießen ließ. Die Prüfung einer concentrirten Auflösung der erhaltenen regelmäßigen Krystalle mit salzsaurem Baryt und salpetersaurem Silber zeigte die völlige Abwesenheit von Schwefelsäure und die Anwesenheit einer kaum merklichen Spur von Salzsäure, so, daß also unser Salpeter als höchst gereinigt angesehen werden konnte. Es wurde nun 1 Pfund dieses Salpeters mit

¼ reiner ausgebrannter Büchenkohle durchs Pulvern sehr genau vermengt, und in kleinen Portionen in einem Kessel vom feinsten Silber verpufft; wobei ich beinahe das Unglück gehabt hätte, denselben am Boden durch die Intensität der durchs Verpuffen bewirkten Hitze zusammenzuschmelzen. Der vorher gewogene Kessel hatte nach dem Verpuffen eine Gewichtszunahme von 8 Unzen. Ich goß 3 Pfund destillirtes Wasser hinzu, und bewirkte dadurch eine baldige Auflösung. Filtrirt hinterließ solche nach gehörigem Aussüßen und Trocknen an unveränderter Kohle und Asche 2 Drachmen. Die filtrirte Auflösung zeigte sich bei schicklicher Prüfung völlig rein von Silber; allein bei der Neutralisirung mit Salzsäure entwickelte sich daraus etwas Salpetergas. Es wurde hierauf in einem Apparate, der mit dem von Winterl dazu vorgeschriebenen im Wesentlichen völlig übereinkam, die Sättigung der alkalischen Auflösung mit Kohlensäure vorgenommen. Ich that hierzu 1 Pfund gröblich zerstückte Kreide in das Gefäß b nebst 1 Pfund Wasser, und hierzu wurden nach und nach 32 Unzen chemischreine Salzsäure von 1,115 spec. Gew. getröpfelt. Nach 72 Stunden war die Sättigung mit Kohlensäure dermaßen vollendet, daß mehrere Stunden über der Lauge gestandene Kohlensäure nicht im mindesten mehr eingesogen wurde. Es hatte sich während dem eine dünne Rinde von einer weißen Substanz, so weit die Flüßigkeit die Wände des Gefäßes berührte, an letztere abgesetzt.

Das Gefäß mit der Lauge wurde nun in folgender Vorrichtung dem Gefrieren ausgesetzt: eine hölzerne Wanne wurde bei der Temperatur ° R. mit Schnee gefüllt, in diesen ein zinnener 24 Pfund haltender Kessel fest eingedrückt, und in letzterm das die kohlensaure Auflösung enthaltende Gefäß mit einem schnell bereiteten, Wärme einsaugenden, Gemenge von 2 Pfund gereinigtem Salpeter, 1 Pfund Salmiak, 3 Pfund trocknem Koch-

salze und 6 Pfund Schnee umgeben. Die hierdurch bewirkte Kälte brachte das Thermometer in 2 Minuten bis zu 23—24 Grad — R. herab, wobei Schwefeläther krystallisirte und binnen ¼ Stunde die Flüßigkeit, von den Wänden des Gefäßes abwärts, 2 bis 3 Linien dick gefror. Nach einer Stunde war beinahe alles zu einer Eismasse gefroren, wobei sich vom Anfange bis zum Ende Gasblasen entwickelten. Nach 2 Stunden veränderte sich das noch übrige Flüßige nicht mehr. Abgegossen betrug solches 10 Unzen und war völlig wasserklar, nur einige zuletzt ablaufende Tropfen schienen etwas milchig zu seyn: allein nach geringem Umschütteln verschwand der die besagte Trübung verursachende Stoff fast größten Theils. Ich sättigte diese Flüßigkeit behutsam mit reiner Salpetersäure, aber ohne dadurch nur die geringste Trübung bewirken zu können: am Ende der Sättigung entwickelte sich etwas Salpetergas. Die gefrorne Masse in der Retorte, welche milchweiß, besonders nach außen zu, sehr dicht und wenig blättrig erschien, blieb 12 Stunden bei einer Temperatur von 3 Grad — R. gefroren. Nachdem solche wieder so weit aufgethaut war, daß die Masse locker erschien, und durchs Schütteln die Eisstücke zerkleinert und aus der Retorte gebracht werden konnten, brachte ich, zur Absonderung des an die Wände derselben abgesetzten weißen Stoffs, das Ganze auf ein sauberes dichtes leinenes Seihetuch, und sonderte dadurch das milchweiße Flüßige von dem noch Gefrornen. Nach dem Absetzen goß ich das Flüßige behutsam von dem Niederschlag ab und übergoß solchen mit 2 Unzen destillirtem Wasser, wodurch er bis auf sehr weniges verschwand. Die hierdurch entstandene Auflösung verhielt sich völlig, wie eine des vollkommen milden Kali. Das Unaufgelöste wurde auf einem gewogenen Filter ausgewaschen, gesammelt und getrocknet, und betrug 4½ Gran. Es löste sich unter lebhaftem Aufbrausen in reiner Salzsäure auf. Mit Aetz-

ammonium übersetzt sonderten sich aus der Auflösung einige, nicht durch das Gewicht zu bestimmende, Flöckchen einer ungefärbten Substanz (wohl nicht anders als Thonerde?). Durch hierauf zugesetztes kleesaures Natrum entstand ein häufiger Niederschlag, welcher, ausgesüßt auf ein Filter gesammelt und ¼ Stunden lebhaft roth geglüht, reinen Aetzkalk lieferte. — Es ergiebt sich also hieraus die Gegenwart von etwas Kalk und einer Spur Thonerde, welche Stoffe ohne Zweifel ihren Ursprung von der Kohle erhalten haben; aber von der problematischen Andronie keine Spur. Wenn uns also diese Untersuchung auch in Absicht des letztern Stoffs ohne ein für die Existenz der Andronie günstiges Resultat läßt, so zeigt sie uns doch die Gegenwart des Kalks in einem Zustande, in welchem er sonst nicht vermuthet wurde, aufgelöst in Berührung mit kohlensaurem Kali ohne Ueberschuß von Kohlensäure. Zum Ueberfluß wurde nun noch die durch Aufthauen gewonnene alkalische Flüßigkeit, durch reine Salpetersäure behutsam neutralisirt; aber ebenfalls, ohne daß eine Trübung erfolgte.

Alle Resultate dieser Untersuchung sprechen also für die Nichtexistenz einer besondern Substanz, welche Winterl gefunden zu haben behauptet und mit dem Namen Andronie belegt, und es ist daher wohl kaum zu bezweifeln, daß Winterl durch Behandlung der angeführten Materialien im Thontiegel ein Gemisch von Thonerde, Kieselerde und vielleicht etwas Kalk erhielt, und ist wirklich jene Eigenschaft der angeblichen Andronie, der Schwefelsäure das Vermögen, mehrere Metalle, die solche sonst nicht auflöst, als Gold, Platin u. s. f. aufzulösen, mitzutheilen, nicht aus der Luft gegriffen und völlig erdichtet, so liegt ohne Zweifel eine Täuschung zum Grunde: vielleicht bildete sich mit der Thonerde u. s. f. und dem Salpetergas der nicht völlig zerlegten Salpetersäure, eine Verbindung, die letzteres an die Schwefelsäure ab-

trat und derselben einige der von Winterl angeführten Eigenschaften gab, wozu alsdann die Phantasie noch mehrere gesellte, die vielleicht nie existirten; denn es ist eine durch die Erfahrung, besonders der neuern Zeiten, sattsam bewiesene Thatsache, wie oft die Systemwuth die Gelehrten mit sehenden Augen blind machen kann.

Am besten könnte Winterl diesem Verdachte und diesen Vorwürfen, meinem geringen Erachten nach, noch immer dadurch entgehen, wenn er von seiner Andronie so bald als möglich an einige dazu fähige vorurtheilsfreie Scheidekünstler schickte, da ihm seine letztern Versuche deren wieder gegeben haben. Ich sollte glauben, dieses wäre das einzige Mittel, um das chemische Publicum, von welchen doch W. Wiederholung und Prüfung seiner angeblichen Entdeckungen wünscht, wegen der Furcht zu beruhigen, seine Muße, Zeit und Materialien etwa der Prüfung eines Undinges aufzuopfern. Indem ich diese Erfahrungen über Winterl's neueste Bereitungsmethode der Andronie dem chemischen Publico in dieser Zeitschrift mittheile, mögte ich wünschen, daß die schätzbare Gesellschaft der Wissenschaften zu Copenhagen diese Abhandlung als Concurrenzschrift zu dem von ihr ausgesetzten Preis ansähe. Ich würde solche derselben selbst eingesendet haben, wenn mich nicht die Erwägung davon abgehalten hätte, daß es alsdann noch eine geraume Zeit würde gedauert haben, ehe meine Erfahrungen über besagten Gegenstand für das große Publicum gekommen wären, und doch jedem Wahrheitsforscher daran gelegen seyn muß, je eher desto lieber Gewißheit in einer zweifelhaften Sache zu erhalten. Uebrigens glaube ich, daß es kaum nöthig seyn wird, die Prüfung des erwähnten Gegenstandes auch mit der Abänderung der Anwendung eines Thontiegels zum Verpuffen des Salpeters und der Kohle zu wiederholen; denn die Theorie und Erfahrung spricht zu deutlich den Erfolg in jenen Falle zum voraus

aus. Sollte man es aber für nöthig halten, und sendet Winterl wirklich mir oder Herrn Gehlen Andronie, damit meine Augen und Sinne diesen Stoff sehen und empfinden, alsdann werde ich keinen Augenblick anstehen, eine neue Prüfung jener Bereitungsmethode unter Anwendung eines Tiegels von weißem und hartgebranntem Thon vorzunehmen.

13.

Notizen.

1.

Woulfe'scher Apparat ohne Kitt, Sprengung des Steinsalzes nach Jessop's Methode, Darstellung der Bernsteinsäure in höchstreinem Zustande;

vom

Prof. Schultes in Krakau.

(Aus einem Schreiben an den Herausgeber.)

Ein Blick auf die Abbildung wird Ihnen die Vortheile und etwaigen Nachtheile dieses von dem geistreichen Grafen von Landriani vorgerichteten Woulfe'schen Apparats besser als alle lange Beschreibung darstellen. In Fig. 5. der dritten Tafel sind in der Tafel a,a des Gerüstes 3 mattgeschliffene sehr starke Glasplatten b,b,b vollkommen horizontal eingelassen. Jede dieser Platten hat drei Oeffnungen, in welchen die beiden Schenkel der Communikationsröhren e,e,e und die Sicherheitsröhren d,d,d mit Steinkitt fest eingekittet sind. An die untern Flächen der Platten werden die weithalsigen Flaschen f,f,f, deren Mündungen vollkommen horizontal matt abgeschliffen sind und deren Hälse die 3 Röhren aufnehmen, nachdem ihre Mündungen ganz schwach mit Oel bestrichen sind, durch die Schrauben h,h,h mit-

telst der Polster g,g,g fest angedrückt und auf diese Weise luftdicht geschlossen. Das Reinigen der Röhren nach beendigtem Proceß geschieht durch Einblasen in die Sicherheitsröhre, wodurch das in der Flasche 1 befindliche Wasser in die Flasche 2 übergetrieben wird ꝛc. und so die Verbindungsröhre reinigt. Daß man die überflüßigen Röhren verstopfen könne, sieht man leicht.

Herr Lenobke von Edlersberg hat zu Ausser in Steiermark, als Oberamtmann des dortigen Salzbergwerkes, Jessop's Sprengmethode mit dem besten Erfolge eingeführt. In Hallein sollen indessen die Versuche nicht gelungen seyn — wahrscheinlich nicht aus Schuld der Steine.

Noch will ich Ihnen meiner Methode, Bernsteinsäure in den schönsten Krystallen von blendender Weiße und im höchsten Grade der Reinheit zu erhalten, erwähnen. Ich kam zufällig darauf, als ich meinen Zuhörern die Bereitung der Benzoesäure demonstrirte. Ich wählte dazu einen gläsernen bauchigen Vorstoß und setzte ihn über den Scherben, in welchem ich Benzoe fließen ließ, um die Erscheinungen der Sublimation recht anschaulich zu machen. Die Benzoesäure, die ich auf diese Weise erhielt, war ungemein schön und von blendender Weiße. Als ich später Bernsteinsäure nach Hermbstädt's Angabe bereitete und dieselbe durch wiederholtes Auflösen und Krystallisiren weder regelmäßige noch vollkommen weiße Krystalle geben wollte, that ich die so erhaltene gelbliche Krystallrinde in einen kleinen runden Tiegel, auf den ich mit Gyps einen solchen Vorstoß kittete, und legte, nachdem der Kitt trocken, ganz wenige Kohlen um den Tiegel. Bei diesem äußerst gelinden Feuer fing der Vorstoß, dessen obere Oeffnung mit einem Glasscherben bedeckt war, bald an zu schwitzen, dann stiegen die erstickenden Dämpfe in Gestalt von Wolken auf und setzten eine schneeweiße Rinde an die innere

Fläche des Vorstoßes ab, welche sich gar bald mit den schönsten nadelförmigen, oft Zoll langen, Krystallen bedeckte. Nachdem keine Dämpfe mehr aufstiegen, wurden die Kohlen weggeräumt, und nach dem Erkalten konnte man dann leicht mit einem Glasstabe die Krystalle aus dem Vorstoße nehmen. Ich habe seit der Zeit diese Operation wohl 10 Mahl, stets mit dem besten Erfolge wiederholt. Es gelang mir aber nicht, aus Bernstein selbst, den ich auf ähnliche Weise behandelte, reine Säure zu erhalten. Vielleicht würde es aber gelingen, wenn man mehrere solche Vorstöße über einander kittete, und der unterste mit einem zweckmäßigen Bug und Schnabel zum Abfließen des Oels versehen wäre.

2.

Ueber das essigsaure Blei und essigsaure Kali;

von

L. Proust.

Ich habe bereits vor einiger Zeit mich überzeugt, daß unter den Producten der Zersetzung des essigsauren Kali sich wirklich nicht Ammonium oder Blausäure befinde, was ich freilich gleich hätte anzeigen sollen. Herr Trommsdorf hat also vollkommen Recht*). Aber woher kamen doch dieses Ammonium und diese Blausäure, die ich auch später aus dem damahls angewandten essigsauren Kali wieder erhielt. Dieses essigsaure Kali hatte ich von einem Andern, und es sah zu schön aus, als daß ich hätte muthmaßen können, es sey nicht aus destillirtem Essig bereitet. So täuscht man sich.

*) S. das N. allgem. Journal der Chemie, Bd. 5. S. 573 fg. Proust kennt diese Abhandl. aus einem Auszuge von Hrn. Bergmann in den Annales de Chimie, T. LVIII. p. 190. G.

In Hinsicht des Ammoniums aus dem essigsauren Blei aber werde ich mich nicht sogleich ergeben; wir werden hierauf zurück kommen; noch weniger aber kann ich darin einstimmen, die Producte aus dem essigsauren Blei und Kali seyen, wie Jedermann wisse, un fluide acidulé, éthéré, empyreumatique, mêlé d'huile, pénètrant, semblable aux autres éthers, un médium entre l'alcool et l'éther, un éther en un mot, qui paroit être de l'éther acétique etc. Denn eine gute Chemie bedient sich nicht aller dieser Ausdrücke als Synonyme) *). (Annales de Chimie, T. 61. Janv. 1807. p. 111 — 112.)

---

*) Was Proust hier tadelt, fällt größten Theils der Darstellung und eigenen Einschiebseln des französischen Epitomators zur Last. G.

In-

Intelligenzblatt
des
Journals für die Chemie und Physik,
für die auswärtige Literatur.

No. I.

Journal of natural Philosophy, Chemistry and the Arts. With Copperplates. By William Nicholson. January 1807. No. 65. Vol. XVI.

Journal de Physique, de Chimie, d'Histoire naturelle et des Arts. Avec des planches en taille douce. Par I. C. Delamètherie. Janvier 1807. Vol. LXIV.

Annales de Chimie, ou Recueil de mémoires concernant la Chimie et les Arts qui en dépendent et spécialement la Pharmacie. Janvier 1807. T. LXI.

Journal des Mines, ou Recueil de mémoires sur l'exploitation des Mines et sur les Sciences et les Arts qui s'y rapportent. Par MM. Coquebert-Montbret, Haüy, Vauquelin, Baillet, Brochant, Tremery et Collet-Descotils. Publié par le Conseil des Mines de l'Empire Français. Premier Semestre 1807. Vol. 21. Janvier 1807.

Mé-

Annales du Muséum d'histoire naturelle, par les Professeurs de cet Etablissement. Ouvrage orné de Gravures. Tome 9ème, XLIXème Cahier. Vème Année, 1er Cahier.

Einige Notizen über die Spanische naturwissenschaftliche Literatur.

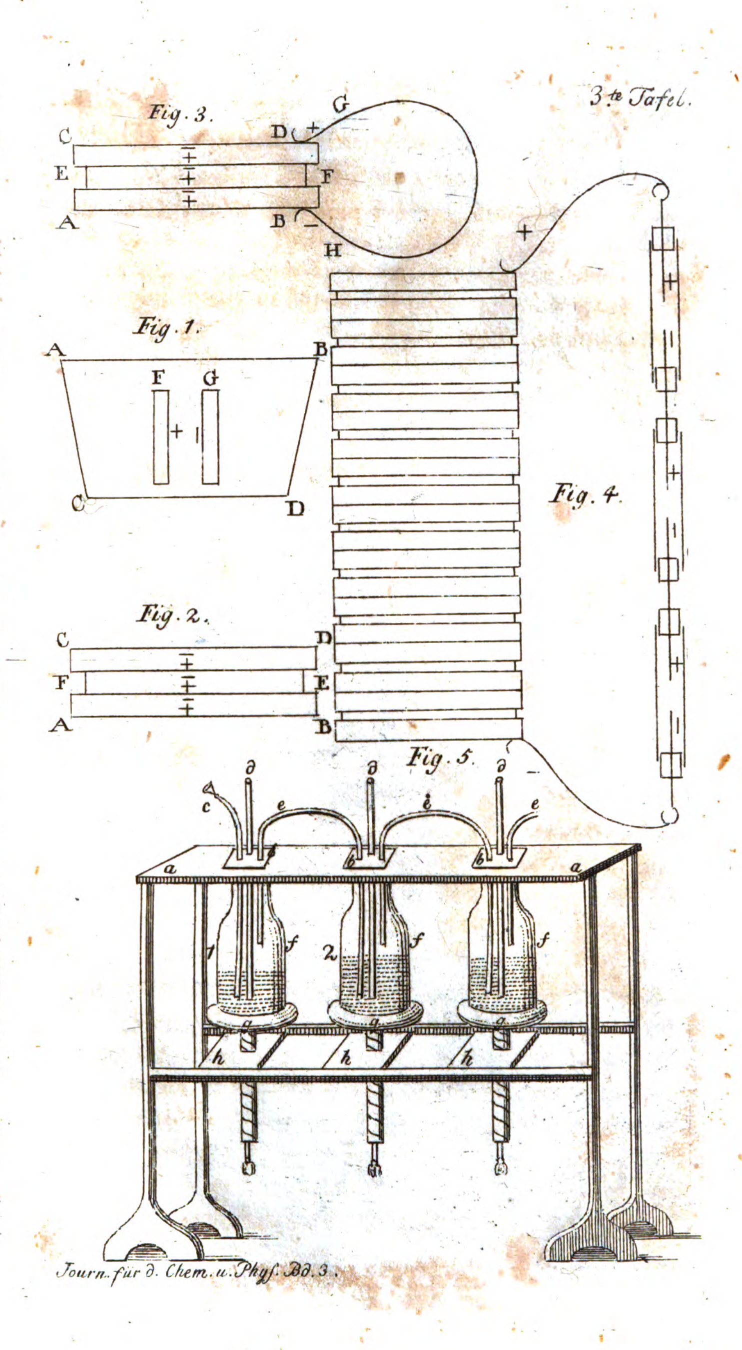
Spanien besitzt jetzt keine periodische Schrift, die der Naturkunde, oder einzelnen ihrer Theile gewidmet wäre. Die Anales de Ciencias naturales haben im Mai 1804. mit dem 21sten Hefte, oder dem letzten des 7ten Bandes aufgehört.

Im Jahr 1803. fing ein anderes Werk an: Variedades de Ciencias, Literatura y Artes. Obra periódica. Madrid; en la Oficina de Don Benito Garcia. kl. 8.

In dem genannten Jahre erschien der erste Band; die 3 folgenden 1804. Der zweite Jahrgang wurde mit 4 Bänden 1805. vollendet, und damit auch dieses Werk wieder geschlossen. Es sollte umfassen: 1. Gegenstände der Physik und Mathematik; 2. die merkwürdigern Gegenstände der verschiedenen Zweige der Naturgeschichte; 3. die Beziehungen, in welchen die genannten Wissenschaften mit dem Ackerbau, der Medicin und den Gewerben stehen; 4. das Nützlichste und Angenehmste dessen, was unter dem allgemeinen Begriff der Literatur begriffen wird; 5. die schönen Künste. Die Herausgeber waren:

Don Josef Rebollo, D. Eugenio de la Peña, D. Juan Alvarez Guerra, D. Juan Blasco Negrillo, D. Josef Miguel Alea, D. Josef Folch, D. Manuel Josef Guinhana. Folgendes ist der Inhalt der beiden ersten Rubriken in den 8 Bänden:

Ueber einige andere Werke soll in einem folgenden Hefte Nachricht gegeben werden.


3te Tafel.
Fig. 3.
C
E
A
D
F
B
G
H
Fig. 1.
A
B
F
G
C
D
Fig. 4.
Fig. 2.
C
F
A
D
E
B
Fig. 5.
c
d
e
a
b
f
1
2
g
h
Journ. für d. Chem. u. Phys. Bd. 3.

14.

Thatsachen zur Geschichte der Steinkohlen;

vom

Professor Proust.

Uebersezt *) von A. F. Gehlen.

Eine Steinkohle von Decise ließ nach der Destillation kohligen Rückstand oder Coaks 59 — 60. Sage.
von Cevenes 76 — 77. Berthollet.
75. Gensane.

Ich selbst erhielt
aus einer englischen Steinkohle 64
aus einer von Lieres in Asturien 60
aus einer von London 64
aus einer von Belmez in Estremadura 65
aus einer von Villa-Nueva bei Sevilla 68
aus einer von Quiros in Asturien 70.

*) Journal de Physique, T. LXIII. (Octobre 1806.) p. 320 — 338.

aus einer von Las Camaras in Asturien 70
aus einer von Langreo in Asturien 75
aus einer von La Rionda in Asturien 76
aus einer von La Riosa in Asturien 77
aus einer von Ripoll in Catalonien 77
aus einer von Montalban in Aragon 77
aus einer von Reynosa in Castilien 77

Die Gegend um Madrid zeigte einige Spuren von geschwängertem Boden, aber keine Steinkohlen, womit man sich geschmeichelt hatte. Gleichwohl ist keine Stadt in Europa deren jetzt so bedürftig. Ich habe von den Spanischen Kohlenminen nur einige in der fruchtbaren und mahlerischen Provinz Asturien besucht: dieses Landes, das im Kleinen Alles zeigt, was der Reisende Großes und Erhabenes in den Alpen bewundert. Die Steinkohlen zeigen sich daselbst im Allgemeinen nur als sehr schwache Schichten: kaum daß die stärksten 18 Zoll erreichen.

Diese Kohlenschichten, die wie sonst überall zwischen Thonlagen eingeschlossen sind, sind von sehr veränderlicher Beschaffenheit. Eine große Anzahl davon ist durch Schwefelkies verunreinigt, und das Glühen, welches, sagt man, die Steinkohlen entschwefelt, würde nicht leicht fähig seyn, sie davon zu befreien. Daher wird es nie möglich seyn, in Asturien Hüttenwerke anlegen, wie in England und auf dem Mont-Cenis, indem man sich nicht damit schmeicheln dürfte, so leicht die Tausende von Feuerungsmitteln daselbst zu gewinnen, die man jeden Tag für solche große Oefen bedarf.

In der Gegend von Benicarlo, an der Küste von Valencia, welches alle Jahr seinen Wein nach Bordeaux sendet, um bei der zweiten Gährung der dortigen mitzuwirken, befinden sich ebenfalls Thalgründe, wo Alles auf-

vorhandene Steinkohle deutet. Als ich hindurch reisete, nahm man sich vor, darauf zu graben, aber man besaß keinen Erdbohrer, dieses vortreffliche Instrument, das man in Spanien haben sollte, so wie Werkverständige, die damit umzugehen wüßten.

Producte von 100 Pfunden einiger Steinkohlen.

Von Villanueva	Coaks	68 Pf.	8 Unz.	4 Drch.
	Tropfbare Flüß.	12 —	1 —	6 —
	Gas, das fortging	19 —	5 —	6 —
		100 —	ʒ —	ʒ —
Belmez	Coaks	70 —	ʒ —	2 —
	Flüßiges	17 —	11 —	2 —
	Gas	12 —	7 —	4 —
		100 —	3 —	ʒ —
Langreo	Coaks	75 —	0 —	ʒ —
	Flüßiges	16 —	2 —	6 —
	Gas	8 —	3 —	2 —
		99 —	6 —	ʒ —
Englische	Coaks	64 —	1 —	ʒ —
	Flüßiges	19 —	14 —	6 —
	Gas	16 —	ʒ —	2 —
		100 —	ʒ —	ʒ —

Es war interessant, das Verhältniß des wässerigen Theils der erhaltenen Flüßigkeit zu dem öligen, zu wissen. Der Vergleichung wegen habe ich die Menge des erstern = 100 gesetzt und das Verhältniß aus dem Gewicht berechnet. Jede dieser Kohlen war, um hinlänglich entscheidende Resultate zu erhalten, zu drei Pfund destillirt worden.

Villanueva, wässer. Prod.	100	Langreo, wäss. Prod.	100
öliges	262	öliges	188
Belmez, wässer. Prod.	100	Englische, wäss. Pr.	100
öliges	138	öliges	56

Man mußte auch das Verhältniß der Coaks zum Oele vergleichen, dazu folgende Tafel:

Engl. Steinkohle,	Coaks 64;	Oel 7 Pf.	= Unz.	4 Drch.
von Villanueva,	— 68;	— 7 —	9 —	= —
Belmez,	— 70;	— 10 —	4 —	= —
Langreo,	— 75;	— 11 —	11 —	4 —

Es ergiebt sich aus dieser Vergleichung, daß 1. bei dreien dieser Steinkohlen das Oel mehr beträgt, als die wässerige Flüßigkeit.

2. Daß das Gewicht der Gasarten so veränderlich ist, wie das der Flüßigkeiten, indem es bald unter, bald über dem der letztern ist.

3. Daß die eigentliche Kohle, die diese Erdharze geben, im Allgemeinen über 0,60 steigt, und daß sie von Art zu Art von 0,60 bis 0,80 geht.

4. Daß die Menge derselben drei Mahl beträchtlicher ist, als die, so unsere Holzarten gewöhnlich geben; nur der Indig läßt sich in dieser Hinsicht mit den Steinkohlen vergleichen.

5. Daß die Substanz der Steinkohlen in Hinsicht ihres Products an Kohle, Oel, Gas ꝛc. eben so unter sich abweichend ist, wie die organischen Substanzen, die jetzt unter unsern Augen entstehen.

6. Daß ihr Product an Oel im Allgemeinen viel beträchtlicher ist, als das, welches unsere harzigen Hölzer geben könnten, die Eiche, Ulme, Esche ꝛc.

7. Daß die Steinkohle in den dazu eingerichteten Oefen einen drei Mahl größern Vortheil gewährt, als irgend ein bekanntes Holz, indem sie drei Mahl mehr Kohle giebt.

8. Daß die Kohle aus Steinkohle, wegen des darin vorhandenen Stickstoffs, eine weit stärkere Hitze giebt als

Holzkohle, indem sie nicht anders als mit Zersetzung einer weit größern Menge Sauerstoff brennen kann.

9. Daß, da die öligen und gasförmigen Producte sich eben so wohl in freiem Feuer, als bei der Destillation aus verschlossenen Gefäßen, bilden, manche Steinkohlen eine stärkere Flamme als andere geben und daher für alle die Oefen tauglicher seyn werden, in welchen ein starker Flammenzug nöthig ist, wie in den Bronze-, Porcellan-, Fayanceöfen ꝛc.

10. Daß daher diejenigen Steinkohlen, welche nach der Destillation die meiste Kohle zurücklassen, da vorzüglich anzuwenden seyn werden, wo eine lange anhaltende Kohlengluht erfordert wird.

Diejenige unter jenen vier Steinkohlenarten, welche die reichste an Oel ist, würde vielleicht nicht am leichtesten zu destilliren seyn, wenigstens nicht nach Lord Dundonald's Methode, indem alle schmelzen, sich aufblähen und in dem Maße zusammenbacken, daß man sie nicht ohne Mühe zerkleinern könnte.

Die Steinkohle von Villanueva läßt nur 0,02 Asche von Vigognefarbe zurück, welches eine reine und von Schwefelkies möglichst freie Kohle anzeigt. Man könnte sie mit großem Vortheil in den Bronzeschmelzereien in Sevilla anwenden, da dieses Metall nicht so empfindlich in Hinsicht des Feuerungmittels ist, als das Gußeisen.

Die Steinkohle von Langreo läßt, wenn sie ausgesucht worden, auch nicht über 0,02 Asche zurück, die nicht eisenschüssiger ist, als die von Villanueva.

Die von Belmez ist ebenfalls vortrefflich: man kann darüber nach ihrer Asche urtheilen, die nicht stärker gefärbt ist, als unsere Heerdasche, was eine große Reinheit anzeigt. Sie schmilzt, ohne aber an Umfang zuzunehmen, und sie hat für den Transport den großen Vortheil, dicht

und fest zu seyn, und sich nicht leicht zu zerkleinern; die Asche beträgt 0,06 bis 0,07.

Die von Quiros ist auch sehr gut, ziemlich rein aber nicht sehr häufig; sie schmilzt und blähet sich auf wie ein Harz. Asturien hat noch eine große Anzahl anderer Lager von guter Beschaffenheit, im Allgemeinen aber nicht sehr ergiebig. Privatinteresse hat die Erfüllung der Hoffnung, die diese Provinz gefaßt hatte, das wenige darin noch übrige Holz erhalten zu sehen, indem man sich zur Verfertigung der Waffen der Steinkohlen bediente, aufgeschoben; die Zeit, die über alle Ränke siegt, wird ihr einst diese Wohlthat zu Theil werden lassen.

Alle Steinkohlen dunsten im Allgemeinen mehr oder weniger schwefelige Säure gegen das Ende ihrer Verbrennung aus, was von dem Schwefelkiese herrührt. Ich bin auf diese Meinung zurückgekommen, nachdem ich Anfangs geglaubt hatte, daß in diesen Erzharzen eine besondere Verbindung zwischen dem Schwefel und der Kohle Statt finde *); aber alle, die ich vorher mit Salpetersäure behandelt hatte, um sie vom Kiese zu reinigen, brannten bis ans Ende, ohne eine Spur von schwefeliger Säure auszugeben.

Das Oel aus den Steinkohlen hat eine sehr verschiedene Konsistenz; es ist mehr oder weniger flüßig, und es bedarf immer eines bestimmten Versuchs, um zu erfahren, ob sie ein dickes Oel oder Theer geben werden. Erhält dieser Theer wirklich besser, als der aus harzigen Hölzern, das Seil- und Tackelwerk, und ist er geschickter, die freiwillige Oxydirung desselben aufzuhalten? Man hat es behauptet: aber sollte man diesen Gegenstand nicht nochmals prüfen?

---

*) Siehe Scherer's Allg. Journ. d. Chem. Bd. 7. S. 708; vgl. Klaproth im N. allg. Journ. d. Chem. Bd. 6. S. 45. G.

Das leichte Oel, was man daraus absondert, ist bernsteinartig, nicht unangenehm; es bräunt sich leicht an der Luft. Man kennt keine besondere Anwendung davon.

Die wässerige Flüßigkeit enthält kohlensaures Ammonium, ziemlich wenig; Essigsäure habe ich nicht darin gefunden, doch mögte ich deshalb nochmals nachsehen, um so mehr, da ich in meinen Notizen finde, daraus, nach Zusatz von Salzsäure, etwas weniges Bernsteinsäure erhalten zu haben *).

Das Gas ist ein öliges Wasserstoffgas, das mit weißer Flamme brennt und von Kalkwasser nur wenig vermindert wird, indem das Ammonium fast alle Kohlensäure bindet.

Die Naturforscher, aufmerksam auf die Beziehungen, welche die Analyse zwischen der Mischung der Gewächse und der der Steinkohlen zeigte, haben ziemlich allgemein geglaubt, daß letztere aus Anhäufungen von Farrenkräutern, Polypodien, Schilfarten, zerstörten Wasserpflanzen, wovon die Saalbänder der Kohlenschichten noch Abdrücke zeigen, ihren Ursprung ziehen mögten; oder auch von Bäumen und deren Trümmern, wie bisweilen manche Flüsse bei ihrem Austreten fortreißen oder von der Oberfläche der Erde wegspülen, und die dann das Meer fortgeführt, durch seine Bewegung zerkleinert, und in den Bassins, aus welchen wir sie jetzt ziehen, abgesetzt hätte. Aber so einfach der Mechanismus dieser Operationen zu seyn, so groß ihre Möglichkeit scheint, so zeigen sich doch zahllose Schwierigkeiten, wenn man sich auf die Prüfung des Einzelnen einläßt.

Jene höchsten Punkte der Erde z. B., wo man noch Niederlagen von Steinkohlen antrifft, wie die in den Cor-

---

*) Vgl. Richter Ueber die Neuern Gegenstände der Chymie, 6 Stück S. 167. G.

dilleren von Peru, wo Lebkond sie fand, mehr denn 2000 Toisen über der Meeresfläche, fügen sich nicht leicht den Erklärungen, in welchen man durch die Gewässer fortgeführte und zerkleinerte Wälder oder Kräuter zu Hülfe nimmt. War der Boden des Meers damahls nirgend niedriger, als die Cordilleren von Peru, daß es seinen Schlamm von zerkleinerten Pflanzen dort absetzte? Und waren für ihr Theil die Cordilleren wohl eine für Pflanzenwachsthum sehr günstige Gegend? Dieser Einwurf, der von Patrin herrührt, ist sicher nicht leicht zu heben. Bedenkt man dazu noch den ungeheuren Umfang dieser Steinkohlenschichten, die, gleich Strömen von geschmolzenem Harze, welche ein Vulkan auf einmahl in diese Thäler von 10, 15 und 20 Lieues Länge, und in Höhen von 30, 40 und 60 Fuß, ergossen hätte, nicht die geringste Unterbrechung, nicht die mindeste Spur von Fischen, Muscheln, Gebeinen oder Steinen zwischen ihren Lagen, gar keinen ihrer Masse fremden Körper, zeigen, kurz Nichts, was diese Zerstörung, diese Unordnung andeutete, die man so schwer von der Verwüstung von Erdstrichen, Gebirgen, Wäldern rc. wegdenken kann, so wird man sich genöthigt sehen, darin einzustimmen, daß dergleichen Erzeugnisse sich auch nicht durch solche Zufälle erklären lassen, wie sie die gegenwärtige Thätigkeit der Natur uns bisweilen beobachten läßt.

Außer daß die Wiederholung von 50 — 60 Steinkohlenschichten, abwechselnd mit eben so viel Lagen von Sandstein, unserer Einsicht nach, auch nicht besser begreifen läßt, wie sich ausschließlich diese beiden Arten von Niederschlägen haben anhäufen können, als wenn die Erde vor jenen Epochen nichts hervorzubringen gewußt, als Bäume, damit das Meer sie zermalmen könnte, und Kieselerde, daß es sie niederschlage, und nie weder vierfüßige Thiere noch Vögel, noch Gebirgsarten, noch Kieselsteine, oder Kies, welche die Stätigkeit jener Schichten

hätten unterbrechen können: so muß man auch darauf achten, daß die Steinkohlen in dem Zustande, worin sie jetzt vorkommen, wie wir bald sehen werden, eine gewisse Anzahl von Characteren haben, die sie vielleicht in einem größern Abstande von den Pflanzen als von den Thieren halten.

Was für Data haben wir denn, überhaupt, um den Ursprung der Erdharze von den Pflanzen abzuleiten? Einige Säcke voll Haarmose, Farnkräuter rc., die in den Thonschichten, zwischen welchen sie liegen, zerstreut sind? Dergleichen Spuren würden höchstens beweisen, daß die Natur, zu der Zeit, als sie mit diesen großen Operationen beschäfftigt war, auch Pflanzen wachsen ließ; selbst Thiere nährte, da man in einigen Gegenden in den Schichten, die sich zwischen den Steinkohlenlagen befinden, Schaalthiergehäuse findet: aber nicht, daß sie bei eben diesen Pflanzen Erndte hielt, um davon jene unerschöpflichen Seen von Erdharz anzufüllen, mit welchen unsere Erdkugel von einem Pole zum andern besäet ist, und die auch die kommenden Geschlechter vielleicht nie erschöpfen werden. Auch würden sie, wenn man daran zweifeln könnte, beweisen, daß sie sie nicht, wie die Mineralien, im Innern der Erde bildete, sondern bloß auf ihrer Oberfläche, d. h., in derjenigen Region, die sie wählte, um die organisirten Geschöpfe zu erzeugen.

Man findet, es ist wahr, Baumstämme in den Steinkohlenlagern. Es gab also auch Bäume in diesem Zeitraum? Gut. Aber sind diese Baumstämme auch Steinkohle? Hat man sie analysiert in der Absicht, ihre Producte zu vergleichen und zu sehen, ob einerlei Veränderung vorgegangen ist mit diesen Bäumen und denen, die man in Steinkohle verwandelt glaubt? Man begreift jetzt, wie wichtig die Analyse des fossilen Holzes aus diesem Gesichtspunkte werden kann. Wäre es erst recht bewiesen, daß ein fossiler Baumstamm in demselben Ver-

hältnisse, wie das ihn umgebende Erdharz, Kohle enthielte, daß diese Kohle, außer daß sie in einer kleinern Masse concentrirt worden, sich auch mit einem neuen Antheile Stickstoff verbunden habe, so daß die schnelle und leichte Verbrennlichkeit, die unsere Holzkohle auszeichnet, verloren gegangen; so könnte man sich schon schmeicheln, für die Meinung, welche wir zu erschüttern suchen, einen Beweisgrund von großem Gewichte zu haben, und dann würde es weniger überraschen, in der Steinkohle, diesem bewundernswerthen Resultat der Verwandlung dieser Baumstämme, jene 0,60, 0,70 und 0,80 Kohle zu finden, d. h., ein Verhältniß, das, wenn es in den vor diesem Zeitraum vorhandenen Gewächsen Statt gefunden hätte, mit der elastischen und starken Organisation, deren die Bäume unserer Wälder bedürfen, um als feste und gesicherte Stämme in die Lüfte zu streben, und den Windstößen einer so ungestümen Atmosphäre, wie die unserige, widerstehen zu können, immer sehr schwer vereinbar scheinen dürfte. Von dieser schwachen Seite her muß demnach das große Problem bald aufgeklärt werden, besonders wenn die Kabinette der Beeiferung der Chemie, die Schaustücke dieser Art, welche sie aufbewahren, zu entziffern, nicht zu viel Hindernisse in den Weg legen; und wenn dann die Naturgeschichte, auch bei dem durch die Analyse gegebenen Lichte, nicht zu etwas Genugthuenderm, als das ist, was man bis diesen Tag über die Steinkohlen gemuthmaßt hat, gelangen kann, so wird man endlich davon abstehen müssen, seine Zeit mit Grübeln über dieses wunderbare Ereigniß unserer Erdkugel zu verlieren, und alle die sinnreichen Hypothesen darüber verbannen müssen, die man uns unter diesen wahrhaft mitleidswerthen Romanen, welche unser Jahrhundert über den Ursprung der Gänge gebiert, mitgetheilt hat.

Ich bemerkte vorhin, daß man durch die Analyse an diesen Erdharzen Charactere wahrnehme, die sie weniger

mit den Pflanzen als mit den Thieren in Verbindung setzten. Sie ergeben sich aus folgenden Thatsachen: es ist jetzt an den Gelehrten, die diesem Gegenstande ihr Nachdenken gewidmet haben, sie zu prüfen und zu sehen, nach welcher Seite sie der Wage den Ausschlag geben.

1. Der Geruch, den die Kohlen beim Glühen ausdunsten, ist aromatisch, bernsteinartig, entschieden harzig; er reitzt weder die Augen noch die Brust, wie der von brennenden Pflanzen oder Hölzern; man hat selbst diesem harzigen Geruch etwas Balsamisches zugeschrieben, das man in Lungenkrankheiten für heilsam hielt.

2. Alle Steinkohlen werden weich, verlieren ihre Gestalt, schmelzen, formen sich nach den Retorten und füllen sie mit einer löcherigen, aufgeblasenen Kohle an, wie gewöhnlich die Schleime, Harze, der Indig, Kleber, thierische Substanzen geben; wie sie aber nie von einer Pflanze oder irgend einem bekannten Holze erhalten worden.

3. Durch die Destillation erhält man daraus ein leichteres, gewürzhafteres Oel und in größerer Menge, als aus den nicht harzigen Hölzern, deren wir uns zum Brennen bedienen; viel Wasser, Ammonium, aber nichts von dem Essig, den man bei der Destillation von Gewächsen so reichlich erhält, dieser brenzlichen Säure, die den Rauch derselben so beschwerlich und erstickend macht, die sich allemahl bildet *), wenn der Sauerstoff Bestandtheil eines organischen Oxydes ist und deren Abwesenheit in den Producten der Steinkohle bis auf einen gewissen

*) Ich zweifelte einige Zeit, daß die brenzliche Holzsäure Essig sey, wie Fourcroy und Vauquelin behaupteten; ich stehe aber jetzt nicht länger an, dieses anzunehmen, da das Salz, welches ich aus Kupferoxyd und der aus Ulmenholz destillirten Säure gebildet hatte, sich nach dreimahliger Reinigung mit seinen Characteren zeigte und große Rhomben gab, die in Nichts vom essigsauren Kupfer verschieden waren. P.

Punkt berechtigen könnte zu zweifeln, daß der Sauerstoff zu ihrer Mischung gehöre.

4. Das Verbrennen der Coaks ist nicht dem unserer Pflanzenkohlen gleich; es ist langsam, schwierig, wie das der thierischen Kohlen, weil sie ebenfalls verdichteten Stickstoff enthalten; auch erfordern sie zum Brennen eine verdichtete Atmosphäre.

5. Die Coaks geben durch Behandlung mit Kali stets Blutlauge, was unsere Pflanzenkohlen in der Regel nicht thun.

7. Man kann die Kohle von thierischen Substanzen nicht mit Salpetersäure entzünden, selbst nachdem man sie durch Kali des Stickstoffs beraubt hat; eben so wenig geht dies bei den eben so behandelten Coaks.

Ein Gemenge von Salpeter und Coaks verbrennt mit gleicher Schwierigkeit, als ähnliche Gemenge, zu denen Kohle von Blut, Indig, Eiweiß rc. genommen wurde.

7. Es giebt wenig Hölzer, die nicht mehr Asche zurücklassen, als die Steinkohlen. Die von Langreo, von Villanueva geben nur 0,02; ja es giebt deren, die nur 0,01 zurücklassen (Gazeran). Die Steinkohlen sind demnach nicht von Erdharz durchdrungener Thon, wie manche Naturforscher geglaubt haben.

Ich habe noch kein Manganesoxyd in den thierischen Kohlen gefunden. Eben so vergeblich habe ich es in den fünf oben angeführten Steinkohlen gesucht.

8. Die Asche von Pflanzen enthält, außer der Talk- Thon- und Kieselerde, viel kohlensauren Kalk. Die von Steinkohlen (ich habe sie von 5 Arten untersucht) gaben mir bloß viel Kieselerde, wenig Talkerde, Thonerde und schwefelsauren Kalk, aber wenig kohlensauren Kalk und besonders nichts von den Salzen, die unsere Pflanzenasche in der Regel enthält: keine phosphorsaure, kein Kochsalz, obgleich der Schlamm, woraus man diese Erd-

harze entstanden meint, vom Meerwasser durchdrungen war.

9. Alle weiche oder flüßige Theile der Thiere enthalten Schwefel. Man kann sie nicht in Kali auflösen, ohne daß die Flüßigkeit damit beladen ist: ein Bad aus Bleiglätte und Kalk färbt Wolle unvermeidlich schwarz, wegen des entstehenden Schwefelbleies, das sich an dieselbe anhängt.

Da, strenge genommen, keine einzige Steinkohle gänzlich von Schwefelkies frei ist, sollten da nicht der Schwefel und das Eisen, diese zwei gewöhnliche Bestandtheile thierischer Substanzen, sich aus der organischen, in Erdharz übergehenden, Substanz zusammengezogen haben, um eine Verbindung für sich einzugehen?

Ich begnüge mich, diese Thatsachen zusammen zu stellen, und enthalte mich jeder Folgerung, weil sie zu allererst an einer größeren Anzahl von Steinkohlen verglichen werden müssen, damit man sehe, ob ihnen wirklich die Allgemeinheit zukommt, in welcher ich sie wahrzunehmen geglaubt habe *).

Wir wollen jetzt noch andere Eigenschaften berühren, die immer mehr die Aehnlichkeiten, die man zwischen den Steinkohlen und den Gewächsen zu bemerken geglaubt hat, entfernen werden.

Ist, z. B., der Kohlenstoff ein Mischungstheil derselben in eben dem Zustande und in demselben Sinne, wie in unsern Gewächsen und Thieren, so werden wir doch bald zeigen, daß er darin mit dem Wasserstoff, dem

*) Ich verweise in dieser Hinsicht die Leser auf die Beobachtungen und Bemerkungen Hericart de Thury's im N. allg. Journ. d. Chem. Bd. 5. S. 323 fg. und Hatchett's ebdselbst S. 299 f. und in diesem Journ. Bd 1. S. 606., die noch nicht zu Proust's Kenntniß gekommen zu seyn scheinen, da er sonst immer auf die Beobachtungen Anderer Rücksicht nimmt. G.

Stickstoff und dem Sauerstoff wenigstens sehr schwach verbunden ist und von ihnen sehr schlecht zurückgehalten wird; ich mögte fast wagen, zu sagen, er sey darin unabhängig für sich, weil man ihn aus den Steinkohlen durch Mittel darstellen kann, die gewiß nie bei einem der bekannten vegetabilischen oder thierischen Producte gelingen würden.

Man lasse gepülverte Steinkohle, z. B. die von Villanueva, die 0,68 Coaks giebt, mit Salpetersäure von 18 bis 20° sieden: man beraubt sie dadurch, und zwar in wenigen Augenblicken, ihrer vorigen Eigenschaft, in der Destillation Oel, öliges Wasserstoffgas und Ammonium zu geben. Diese so behandelte Kohle, nach dem Auswaschen und Trocknen einer gelinden Hitze ausgesetzt, giebt Producte von neuer Art, aber keine Spur von den eben genannten, und reducirt sich auf 0,66 bis 67 Coaks.

Alle Steinkohlen geben dieses besondere Resultat, das man, wie ich angemerkt habe, von keinem bekannten organischen Product erhält, selbst vom Indig nicht, wiewohl dieser seine 0,72 bis 0,73 Kohle enthält, d. h. weit mehr, als eine große Anzahl von Steinkohlen.

Der kohlige Bestandtheil, den man auf diese Weise von den übrigen Mischungstheilen geschieden hat, besitzt alle die Eigenschaften, wie wenn man ihn durch die bloße Destillation einer Steinkohle dargestellt hätte; denn wenn man ihn mit Kali behandelt giebt er eben so wohl Blutlauge, als die Coaks selbst. Ich komme zu den Folgerungen.

Wenn der kohlige Theil in diesen Erdharzen sich so schwach mit den übrigen Bestandtheilen vereinigt befindet, und folglich fast mit den Eigenschaften versehen, welche die Kohle, wenn sie außer Verbindung ist, auszeichnen, so darf man sich weiter weder über die schwarze Farbe noch über die Zerbrechlichkeit der Steinkohlen wundern.

Der kohlige Bestandtheil der organisirten Körper, der durch irgend ein Mittel aus der Verbindung geschieden, und dadurch wieder zu seiner natürlichen Dichtigkeit gebracht worden, kann seine Verbindung mit dem Wasserstoff und Stickstoff nicht gänzlich aufheben, wegen der wechselseitigen Verwandtschaft dieser drei Brennlichen, die sich in dem gewöhnlichen Zustande unserer Heerdkohle zu erkennen giebt, indem sie stets mehr oder weniger mit jenen Stoffen versehen ist; vom Sauerstoff hingegen kann man dieses nicht sagen. Die Verdichtung des kohligen Bestandtheils bis zu dem Punkt, daß er in seiner schwarzen Farbe erscheint, ist ein Zustand, der sich entschieden dagegen setzt, daß der Sauerstoff ihm so leicht anhängen könne, als jene vorgenannten Stoffe. Dieses angenommen, wird man, da der kohlige Bestandtheil sich in diesen Erzharzen fast mit seiner natürlichen Dichtigkeit befindet, sich nicht verwundern dürfen, daß derselbe, während er stets mit dem Wasserstoff und Stickstoff verbunden bleibt, es doch nicht gleicherweise mit dem Sauerstoff seyn kann. Diesem Grundsatz gemäß wird es uns auch nicht überraschen, daß die Steinkohlen keinen Sauerstoff in solchem Zustande enthielten, um während der Destillation die Bildung von Essigsäure zu bewirken, wie er dieselbe veranlaßt, wenn er ein Bestandtheil unserer Gewächse ist.

Wenn nun aber die Salpetersäure aus diesen Erdharzen eine stickstoffhaltige Kohle abscheidet, wie diejenige, welche bei der Destillation zurück bleiben würde, so wird man anerkennen müssen, daß sich der kohlige Theil, als solcher, in freiem und verdichteten Zustande in denselben befinde, und nicht im Zustande vollkommener Vereinigung und gegenseitiger Bindung, in welchem die besondern Eigenschaften stets vertilgt werden, indem die Stoffe, woraus die organisirten Körper bestehen, einander verlarven.

Dies ist, glaube ich, hinreichend, um zu zeigen, daß die Steinkohlen, wenn sie Pflanzen waren, doch nichts von jenen Characteren behalten haben, nach welchen sie wieder eher zu den vegetabilischen als thierischen Substanzen gestellt werden könnten. Gewächse, Thiere, Erdharze haben alle dieselben Bestandtheile: in den einen wie in den andern ist Stickstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Kohle, Schwefel rc.; aber der Verbindungszustand, in welchem sich diese Bestandtheile uns nun in den Steinkohlen zeigen, gleicht gewiß in nichts demjenigen, wie ihn auch jetzt noch die Vitalität in den Wesen hervorbringt, die unter unsern Augen entstehen. Denn wo sind die Gewächse oder die Thiere, die Kohle in ihrem Gewebe bloß abgesetzt enthalten, wie etwa ein Fett, oder ein Harz in einer Pflanze? Welche Organisation könnte auch ohne Nachtheil ein so beträchtliches Uebermaß von Kohle zulassen, als wir, ohne daß es wozu verwandt wäre, in diesen Erzharzen antreffen? Eine solche Verschwendung würde sicher nur ein Mißgriff der Natur seyn.

Man muß demnach bei einer der beiden gleich anzuführenden Folgerungen stehen bleiben:

Entweder hat die Natur Wesen hervorbringen können, deren Organisation ein so großes Verhältniß von Kohle erlaubte: alsdann fände sich in dem Leben, dem Zweck, dem Ende und den Mitteln zur Existenz solcher Wesen nichts, was sich mit denen, die jetzt die Oberfläche der Erde mit uns bewohnen, vergleichen ließe, und die Steinkohlen wären bei dieser Annahme bloß Ueberbleibsel oder Denkmähler von Thieren oder Pflanzen, die, wie so viele andere, für immer von unserer Erde verschwunden wären.

Oder, falls die Steinkohlen von Organismen abstammen, die den unsrigen ähnlich waren, so hat ihre Verschüttung nicht nur jedes Zeichen von Organisation vernichtet, sondern auch die Bestandtheile derselben versetzt, um

um sie aufs Neue zu bearbeiten, sie umzuschmelzen und daraus diese Massen von Fossilien zu bilden, die zwar alle die Brennbarkeit behalten haben, die ihre Natur zuläßt, worin man aber sicher keine Anzeige von Vegetation oder Animalisation wieder findet, keine Spur von der Rolle, die sie auf der Oberfläche der Erde auszuführen hatten. Wie sehr übrigens auch jetzt die Zeichen verwischt seyn mögen, woran man zu erkennen wünschte, was sie ehedem waren, so wird man doch nicht weniger einstimmig darin übereinkommen, daß, da die Substanz der Steinkohlen keine Aehnlichkeit mit irgend etwas auf dieser Erdkugel, als mit den organisirten Körpern, hat, sie es ehedem auch war. Die Vitalität, sagt Berthollet, kann sich nur in den Substanzen finden, worin der Wasserstoff mit dem Stickstoff verbunden ist; und es würde auch der Gedanke uns zu sehr widerstehen, daß die Natur so viel organischen Stoff hätte schaffen wollen, um von seinem Ursprunge an verurtheilt zu seyn, sich nie an der Fackel des Lebens zu entzünden, sondern mit den mineralischen Producten Unthätigkeit und Tod zu theilen.

Oxydirte Kohle.

Die Kohle und der Sauerstoff können eine Art von Vereinigung eingehen, die mir noch nicht beobachtet zu seyn scheint. Diejenige, von der jetzt die Rede seyn soll, ist auf keine Weise mit der Kohlensäure oder dem Kohlenoxydgas zu vergleichen. In diesen letztern geht die Vereinigung stets zwischen dem Kohlenstoff und Sauerstoff vor, zu jener aber gelangt ohne Schwierigkeit die Kohle, sie mag stickstoffhaltig seyn oder nicht, kurz so, wie wir sie auf dem Heerde verbrennen.

100 Theile Steinkohle von Villanueva, welche 0,68 Coaks zurückläßt, werden durch Behandlung mit Salpetersäure von 18° bis 20° auf 120 oder 121 Theile vermehrt. Es folgt hieraus, daß, wenn diese Säure durch

die Oxydation Alles zersetzt, was in den Steinkohlen den Gewichts-Unterschied zwischen 100 und 68 bewirkt, sie an dessen Stelle erstlich 32, dann noch 20 eines andern Stoffs setze, dessen Natur wir bald kennen lernen werden.

Die Steinkohle von Belmez giebt ebenfalls 120 bis 121; die von Langreo desgleichen; die englische Steinkohle, die 0,64 Coaks zurückläßt, giebt auch bis 116, was ungefähr auf dasselbe Verhältniß kommt.

Damit man sich zuerst überzeuge, daß hier weder eine Tränkung mit Säure, noch ein schlechtes Auswaschen des Products im Spiel sey, diene folgender entscheidende Versuch: fünf Quentchen Kohle von Villanueva gaben durch die Behandlung mit Salpetersäure 6 Quentchen: ein Resultat, das mit den vorigen übereinstimmt, (das Quentchen nämlich zu 72 Gr. gerechnet). Diese 6 Quentchen wurden in siedendes Wasser geschüttet; nachdem sie wieder gesammelt und getrocknet worden, war gerade wieder das vorige Gewicht von 6 Quentchen vorhanden. Ein solches Resultat läßt es nicht verkennen, daß hier eine Zusammensetzung Statt fand, die, da sie 50 bis 52 beträgt, auf die Hälfte der angewandten Kohle steigt. Es ist jetzt Zeit, die Natur derselben kennen zu lehren.

Man halte eine kleine Retorte mit 100 oder 200 Gr. oxydirter Kohle in der Hand; während daß der Bauch derselben, der in einiger Entfernung über eine Kohlenpfanne gehalten wird, davon gelinde erwärmt wird, hält man den Schnabel unter Wasser, um die atmosphärische Luft herauszulassen, die der Wasserdunst bald auszutreiben anfängt; sobald aber eine Bewegung, wie ein plötzliches Sieden, in dem Pulver eintritt, bringt man ihn unter eine mit Wasser gefüllte Glocke. Diese Bewegung, welche die Kohle lebhaft in die Höhe hebt, ist eine Art von dumpfer Verpuffung, die schnell und ohne die mindeste Gefahr vorüber geht. Zugleich setzt sich ein reichli-

cher Thau ab, der wegen der Heftigkeit beim Herausgehen stets Kohlenpulver aus der Retorte mit fortführt.

Die Gasarten, die dieser Versuch giebt, lassen sich leicht vorhersehen; es ist ein Gemenge von kohlensaurem Gas und Kohlenoxydgas, das mit blauer Flamme ohne Verpuffung brennt. Ist die Flamme gelb, so hatte die Kohle noch etwas Salpetersäure zurückbehalten; was man übrigens leicht daran erkennt, daß das Gas von zugesetztem Sauerstoffgas roth wird.

Die große Menge Wasser, die sich während dieser Destillation erzeugt, machte mich Anfangs glauben, daß der Sauerstoff der Salpetersäure, der Wasserstoff und die Kohle eine Art von Verbindung bilden könnten, die sich mit einem vegetabilischen Oxyd vergleichen ließe, und in höherer Temperatur bestimmt würde, sich in Wasser, Kohlensäure und Kohlenoxydgas zu verwandeln. Vielleicht ist dem auch so. Indessen bestimmt mich der Versuch, den ich sogleich mit dem Pulver von Fichtenkohle anstellte, zu glauben, daß die Erscheinungen ausschließlich der Kohle und dem Sauerstoff angehören.

Man lasse Salpetersäure von 20° bis 25° über gepülverten Kohlen von Fichten, Ulmen ꝛc. sieden, wasche sie aus und trockne sie: man erhält dann die Kohle gemeinhin um 0,12 bis 0,13 am Gewicht vermehrt. Erhitzt man sie mit der oben angegebenen Vorsicht, so verpufft sie, und giebt die beiden erwähnten Gasarten ohne Beimischung von Salpetergas. Andere Versuche werden gleich beweisen, daß diese Kohle gewiß in einem Zustand eigenthümlicher Verbindung, und nicht durch Ueberbleibsel von Salpetersäure verunreinigt ist.

Ich bin nicht im Stande, das Verfahren, die vegetabilische Kohle auf diese Weise zu oxydiren, genau festzusetzen, weil ich es veränderlich gefunden habe; bei der Steinkohle hingegen ist dieses nicht der Fall; die große Zertheiltheit, in der die Säure sie antrifft, wenn sie dieselbe vom

Wasserstoff befreiet, erleichtert diese Vereinigung, und diese ist dann keiner Unbestimmtheit unterworfen.

Dieses ist die oxydirte Kohle, die ich in meiner ersten Abhandlung über das Berlinerblau ankündigte. Ich prüfte kürzlich Fichtenkohlen, die ich damahls oxydirt hatte, und fand sie unverändert; nur die von Ulmen verpufften nicht mehr so stark. Diese Veränderung zeigt hinlänglich an, daß die Verbindung bei weitem so fest nicht ist, als wie in der Kohlensäure und dem Kohlenoxydgas. Ich komme zu andern Eigenschaften.

Kalilauge hat, selbst im Sieden, keine Wirkung auf die Steinkohle; aber mit oxydirter Steinkohle oder Fichtenkohle darf man auch sehr schwache Lauge nur einen Augenblick erhitzen, um eine Auflösung von sehr gesättigter Koffeefarbe zu erhalten, die weder durch Stehenlassen, noch durch Zusatz von Wasser verändert wird.

Ammonium zeigt ebenfalls auf beide große Wirkung. 100 Gran oxydirter Villanueva-Steinkohle lösten sich bis auf 15 Gran auf, die entweder noch nicht oxydirt waren, oder vielleicht, weil sich ihr Sauerstoff auf den übrigen 85 Gr. angehäuft hatte, um ihre Auflösung im Kali zu erleichtern. Mit Säuren giebt diese Auflösung einen braunen Niederschlag, der aber getrocknet schwarz und glänzend ist. Er schmilzt nicht, und verbreitet auf Kohlen keinen Geruch. Oxydirte Salzsäure fället die Auflösung auch, ohne aber Wirkung auf den Niederschlag zu zeigen.

Eben diese oxydirte Kohle, die man aufgelöst und gefället gehabt hat, läßt beim Verbrennen eine graue, wenig eisenschüssige Asche zurück, in der ich Kieselerde, Thonerde und ein wenig Oxyd fand. Was für eine Verbindung findet wohl zwischen der Kohle und ihrer Asche Statt? Es scheint, daß das Kali die letztere nicht auflösen sollte. Ich habe verschiedene Kohlen mit Salpetersäure behandelt, um sie von Asche zu entblößen, und

dann zu sehen, ob sie ohne Rückstand verbrennen würden; es ist mir aber nicht gelungen.

Ich hatte mir noch manche andere Untersuchungen über die oxydirte Kohle vorgesetzt, aber andere Gegenstände haben mich stets davon abgebracht. Man wird ohne Zweifel fragen, und mit Recht, von welcher Art eine Verbindung von Sauerstoff und Kohle ist, die weder den Stickstoff, noch eine von den andern fremden Substanzen ausschließt, welche die Kohlen allgemein enthalten? und was für eine Art von Vereinigung mit dem Sauerstoff Kohlen eingehen können, die dadurch weder an Dichtigkeit noch an Farbe verlieren, was den Gesetzen der Verbindung so wenig gemäß scheint? Ich antworte, daß ich darüber nichts weiß.

Ich frage selbst auch, von welcher Natur die Verbindung ist, welche die Kohlen mit dem Wasserstoff und Stickstoff und andern Gasarten bilden, die sie in so großer Menge absorbiren und verdichten? Wir sind wahrlich noch weit entfernt, die Kohle, die wir täglich sehen, so gut zu kennen, wie den Kohlenstoff, der uns nie in die Sinne fällt *).

Wenn man bedenkt, wie sehr das Verhältniß der Coaks bei den verschiedenen Steinkohlen abweicht, so kann man sich schwer des Glaubens enthalten, daß, wenn diese Erdharze wirklich von Gewächsen, die unsern ähnlich waren, abstammen, die Concentrirung des kohligen Theils, die nichts als der Verlust des Wasserstoffs ist, in verschiedenen Gegenden beträchtlich verschieden gewesen seyn müsse. Steinkohlen, die 0,77 Coaks geben, können nicht so viel Wasserstoff enthalten, als andere, die nur 0,57 bis 0,60 zurücklassen.

---

*) Man vergl. hier Brugnatelli's Beobachtungen in diesem Journ. Bd. 2. S. 553 fg. G.

Diese Verminderung des Wasserstoffs ist in einigen Steinkohlen selbst so weit gegangen, daß es deren jetzt giebt, in welchen der Gehalt davon gleich 0 ist, d. h., die durch den Verlust des Wasserstoffs zu reiner und einfacher Kohle reducirt sind. Diese stehen, wie man sieht, an der Spitze einer Skale dieser Abweichungen des Wasserstoffgehalts.

Wenn aber auch der Wasserstoff aus gewissen Steinkohlenmassen sich gänzlich hat zurückziehen können, worüber man sich nicht wundern wird, wenn man sich erinnert, daß der kohlige Theil sich darin ganz nahe an dem Grade von Verdichtung, auf welchem er nicht mehr zu Verbindungen geneigt ist, befindet, so ist es doch nicht derselbe Fall mit dem Stickstoff: dieser scheint unter den beweglichen Bestandtheilen, wie wir sehen werden, der letzte zu seyn, der entlassen wird.

Man findet in der Gegend des Klosters Harbas, das in dem Gebirgspasse gelegen ist, der Asturien von der Provinz Leon scheidet, ein Lager von Steinkohle, die durch ihre blättrige Beschaffenheit, den Glanz und das dunkle Schwarz so vollkommen der von Quiros gleicht, daß sie schwer davon zu unterscheiden ist.

In dieser Kohle, die man schon Kohlenblende genannt hat, beträgt, gleichsam um immer dickere Finsterniß über ihren Ursprung zu verbreiten, der kohlige Theil 0,93, und der Wasserstoffgehalt ist gleich 0. Sie ist mit einem Wort ein wahrer natürlicher Coak, der ohne erdharzigen oder schwefeligen Geruch brennt, und 0,07 sehr weißer Asche zurückläßt.

Wenn man, der Anzeigen aus allen ihren Eigenschaften zusammengenommen ungeachtet, darin eine Kohle verkennen könnte, die ehemahls die Grundlage eines Erdharzes war, so dürfte man nur auf folgendes Resultat Rücksicht nehmen. Man erhält nämlich, wenn man sie mit Kali glühet, Blausäure. Der Stickstoff ist hier

also, obgleich nur allein, zurückgeblieben: für den Chemiker ein Fingerzeig, der ihm den Ursprung dieses Products entwickeln hilft; er zeigt unstreitig, daß es zu jener Masse organischen Stoffs gehört hat, welche die Wirksamkeit der Jahrhunderte zersetzte, um sie in Steinkohle zu verwandeln. Die Kohle von St. Symphorien, welche Sage untersucht hat, und andere, die, wie ich glaube, von Morveau gefunden worden, sind ebenfalls Ueberbleibsel desselben Alterthums *).

Gagat.

Es giebt, sagt man, in Kabineten Stämme, wovon das eine Ende in Gagat verwandelt ist, während das andere noch holzig ist. Falls dies wahr seyn sollte, so wäre nichts interessanter, als die Analyse solcher Stücke.

Es ist ein bedeutender Unterschied zwischen Gagat und Gagat. Ein Gagat von Almagre in Murcia gab 0,46 Kohle, ohne dabei einmahl weich zu werden; ein anderer, zu Knöpfen verarbeiteter, schmolz wie ein Harz und gab 0,52 Kohle. Die Kennelkohle aus Irland, die man wie Gagat verarbeitet, ist jedoch nicht von derselben Beschaffenheit. Sie giebt 0,70 Kohle und hinterläßt 0,05 einer hellgrauen Asche.

Die folgenden Resultate nähern den Gagat bis auf einen gewissen Punkt unsern Gewächsen.

Man erhitze ihn mit einer Salpetersäure von 20°; es entsteht sogleich ein sehr starkes Aufbrausen. In dem Maße, wie die Auflösung vor sich geht, sieht man eine dunkelgelbe oder orleanfarbene Gerinnung sich bilden; man setzt das Sieden noch einige Zeit fort, um alles zu

*) Was für eine Form nimmt der Stickstoff der Kohlen beim Verbrennen in reiner Lebensluft an? Auch für das vollständige Verbrennen thierischer Substanzen in Lebensluft ist diese Frage noch nicht beantwortet. G.

erhalten, was sich davon erzeugen kann. Diese Substanz ist, während die Flüßigkeit noch heiß ist, weich und giebt sich leicht aus derselben zusammen. Man wäscht sie mit siedendem Wasser aus, welches davon stark gelb wird, sie aber nicht auflöst. Trocken hat sie ein großes Volum, ist bitter und in Alkohol auflöslich. Was sie aber Besonderes zeigt, ist ihre Eigenschaft, in gelinder Wärme zu verpuffen, oder vielmehr aus einander zu sprudeln, wie die oxydirte Kohle. Man darf sie nur auf einem Papier über einer Lichtflamme erhitzen, um die Art ihres Verpuffens kennen zu lernen. Es erfolgt gleichfalls, ohne Gefahr, in einer Retorte. Die Producte dabei sind Wasser, etwas Oel, Ammonium, kohlensaures Gas und Kohlenoxydgas; es bleiben 0,40 Kohle zurück, die drei Mahl mehr Raum einnimmt, als die angewandte Substanz. Die Flüßigkeit, aus welcher jene Substanz sich absetzte, ist dunkelgelb und sehr bitter; sie giebt krystallisirte Kleesäure und Benzoesäure *).

Erhitzt man Steinkohlen mit einer Salpetersäure von 40°, so lösen sie sich langsam auf, lassen jetzt keine Kohle zum Vorschein kommen, sondern geben jene verpuffende Substanz, aber doch immer schwerer und in viel geringerer Menge, als der Gagat. Die Kennelkohle verhält sich wie Steinkohle und nicht wie Gagat. Es giebt jedoch auch von letzterm Exemplare, die auch nur mit einer Säure von 40° die verpuffende Substanz geben, d. h., eben so schwer, als die eigentliche Steinkohle.

Wenn man bedenkt, daß die erste Wirkung der Salpetersäure auf die Steinkohle darin besteht, den Wasserstoff zu zersetzen, so wird man leicht begreifen, daß dieser Wasserstoff zu der Bildung der verpuffenden Substanz

*) Also ähnliche Erfolge, wie Hausmann, Welter, Proust, Fourcroy und Vauquelin am Indig und thierischen Substanzen bemerkten; vergl. dieses Journal, Bd. 2. S. 220 fg. G.

keinesweges erforderlich sey. Dieses wird einleuchtend durch folgenden Versuch dargethan: die oxydirte Steinkohle von Villanueva enthält sicher keinen Wasserstoff; gleichwohl giebt sie durch Behandlung mit einer Säure von 40° die verpuffende Substanz, und da man von dieser Wasser, Ammonium, Oel ꝛc. erhält, so ist einleuchtend, daß der Stickstoff, der Sauerstoff, die Kohle und der Wasserstoff, den das Wasser durch einen Zusammenfluß von Verwandtschaften, die seine Zersetzung herbeiführen, darreichen kann, sich in einem bestimmten Verhältniß vereinigen, um dieses besondere Product zu erzeugen. Ein vegetabilisch-thierisches Gemisch, ein künstliches Oxyd, dieser Art hebt nun die Schwierigkeiten, die ich Anfangs bei der Bildung von Gerbestoff aus bloßer Salpetersäure und Kohle fand.

Erhitzt man Kohle von Fichten- oder Ulmenholz mit einer Säure von 35° bis 40°, so erhält man zuerst die Gasarten, die man nach der Beschaffenheit dieser Substanzen erwarten kann; nachher aber tritt ein Punkt ein, wo sich keine Gasarten mehr bilden, und die Kohle wird dann aufgelöst. Ich besitze sehr alte Auflösungen dieser Art, die sich nicht verändert haben; Alkalien fällen nichts daraus, weil die oxydirte oder bloß fein zertheilte Kohle eben so auflöslich in den Alkalien wie in den Säuren ist. So weit war ich hierin, als ich aus den Annales de Chimie die Bildung von Gerbestoff in diesen kohligen Auflösungen erfuhr *). Crell hat, glaube ich, zuerst die Auflösung von Kohle in Salpetersäure angezeigt.

100 Theile Steinkohle von Villanueva, mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, nachher vollkommen ausgewaschen und getrocknet, gaben ein Product, das 104 wog. War diese Kohle oxydirt? Ich finde darüber

---

*) Proust meint hier die erste Notiz von Hatchett's Versuchen; vergl. N. allg. Journ. d. Chem. Bd. 5. S. 505. G.

in meinen Notizen nichts, ausgenommen, daß sie ohne bituminösen Geruch brannte; bloß ein Geruch nach Schwefel war bemerkbar.

Torf.

Ein Stück Torf von Dax, das mir nach Madrid geschickt wurde, gab folgende Resultate:

100 Theile gaben in der Destillation 40 Kohle, die das vorige Volum behalten hatte. Die Producte waren Wasser und Essig, der Ammonium enthielt und dessen Geschmack von dem aus Holz nicht verschieden war; es gieng aber auch ein gelber öliger Dampf über, der wie Talg fest wurde, was man bei der Destillation von Holz gewöhnlich nicht bemerkt. Dieses Talg betrug 6 bis $6\frac{1}{2}$ von 100. Die Gasarten habe ich nicht untersucht.

Das Kali, welches auf die Steinkohlen nicht die mindeste Wirkung hat, löst den Torf vollkommen auf, was mich überraschte. Die Auflösung hat eine koffeebraune Farbe; die Säuren zersetzen sie und es entsteht ein brauner flockiger Niederschlag, der beim Trocknen schwarz, glänzend und brüchig wurde, Durch Destillation gab er, ohne sich zu erweichen oder an Umfang abzunehmen, jenes butterartige Product und 0,50 Kohle.

Eine Salpetersäure von 30° ist nicht im Stande, den Torf zu zersetzen, wie die Steinkohle. Ausgewaschen und getrocknet gab er Wasser, gar keine Säure, aber das butterartige Product. Man mögte sagen, daß dieses Fett ganz gebildet in dem Torf vorhanden sey. Dies verdient weiter untersucht und besonders bei den Pflanzen verglichen zu werden, bei denen die Verwandlung in Torf noch nicht weit gediehen ist, um zu sehen, was für Veränderungen das weitere Fortschreiten in ihrer Beschaffenheit hervorbringt.

Salpetersäure von 40° löst, siedend angewandt, den Torf auf. Man erhält krystallisirbare Kleesäure, gelbe

bittere Substanz, kein verpuffendes Product, wie aus dem Gagat; ich weiß aber nicht, ob sich Hatchett's Gerbestoff darin finden werde.

Die Einäscherung geht sehr langsam von Statten; die glühende Kohle dunstet nicht den Ammonium-Geruch der stickstoffhaltigen Kohlen aus; die Asche ist grau, enthält keine Spur von Salzen noch von Kalk, selbst der Saft der blauen Kornblume (bluet) wurde von ihrer Lauge nicht verändert. Säuren brausten damit nicht im mindesten auf; sie enthielt viel Kieselerde, schwefelsauren Kalk, und ein wenig Talkerde.

15.
Beiträge
zur
Geſchichte des Eiſens und ſeiner Erze.

I.

Auszug einer Abhandlung Vauquelin's, enthaltend die Analyſe einiger Sumpf-Eiſenerze aus Bourgogne und Franche-Comté, nebſt der Unterſuchung der davon herrührenden Sorten von Roheiſen, Gahreiſen und Schlacken;

(vorgeleſen im Inſtitut 22. Sept. 1806.).

Ueberſetzt *) von A. F. Gehlen.

Herr Vauquelin beſuchte auf einer Reiſe im vorigen Jahre (1805.) verſchiedene Eiſenhütten in Bourgogne und ſammelte mehrere Proben von den Erzen, die daſelbſt gewonnen werden, von dem daraus erhaltenen Gußeiſen,

*) Journal des Mines, Vol. 20. (No. 119. Nov. 1806.) p. 381—400.; vergl. mit Annales du Muséum d'histoire naturelle, T. 8. (No. 48.) p. 435—460. Die ganze Abhandl. wird in den Mémoires des Inſtituts erſcheinen. Man ſehe eine vorläufige Notiz in dieſem Journale, Bd. 1. S. 542. G.

Gahreisen, den angewandten Schmelzmitteln und den abfallenden Schlacken, um sie der chemischen Analyse zu unterwerfen und zu sehen, ob man nicht durch die Vergleichung der Mischung jener einzelnen Substanzen erfahren könnte, was in den verschiedenen Operationen, denen man das Erz und das Gußeisen unterwirft, vorgeht. Er glaubte dadurch auf den Grund der zahlreichen Abänderungen kommen zu können, die das Eisen in seiner Beschaffenheit zeigt, und das Resultat seiner Arbeit wird zeigen, daß er sich darin nicht ganz getäuscht habe.

Er meint auch, daß, wenn man auf gleiche Weise die verschiedenen Erze, die in Frankreich gewonnen werden, untersuchte, so wie die verschiedenen Zustände, durch welche sie hindurchgehen, ehe sie in den des geschmeidigen Eisens gelangen, man sehr schätzbare Kenntnisse für die Kunst des Hüttenmeisters erlangen würde, der, wenn ihm die Natur seiner Erze, und die in den verschiedenen Operationen Statt habenden Erfolge bekannt wäre, es ohne Zweifel zu der möglichst größten Vollkommenheit in der Reinigung des Eisens bringen würde.

I.

Analyse einiger Zuschläge.

„Der Kalk (castine), den man als Schmelzmittel des Erzes von Drambon, Departement Cote-d'Or, anwendet, ist gelblichweiß, in kleinen ziemlich harten Stücken; er löst sich mit Aufbrausen in Salpetersäure auf und läßt einen gelblichen Rückstand, der ungefähr ⅟₇ des Gewichts beträgt, und vorzüglich aus feinem Sande, einer Spur Thonerde und Eisen besteht. Die Auflösung, welche ungefärbt ist, giebt durch Ammonium einen geringen gelblichweißen, flockigen und halbdurchsichtigen Niederschlag, worin ich die Gegenwart von Eisen, etwas Thonerde und phosphorsaurem Kalk erkannte; auch enthielt er einige Spuren von Kieselerde."

„Der Kalkstein von Pesme, Departement Haute-Saone ist in dichten Massen, von graulichweißer Farbe: bei der Auflösung in Salpetersäure läßt er ungefähr $\frac{1}{25}$ seines Gewichts Rückstand; in der Auflösung wurde auch etwas Eisen, Thon und phosphorsaurer Kalk gefunden."

„Man sieht aus diesen beiden Analysen (wovon das Detail von Vauquelin übergangen ist), daß der als Zuschlag dienende Kalkstein fast ganz aus Kalk besteht, der von Pesme jedoch viel reiner ist. Zugleich ergiebt sich, daß darin auch etwas phosphorsaurer Kalk befindlich ist, der jedoch gewiß noch nicht auf $\frac{1}{500}$ steigt."

2.

Analyse der Frischschlacken von der Eisenhütte zu Drambon.

Der Vfr. nahm diese Analyse früher vor als die der Erze und des Roheisens, weil die Schlacken die fremdartigen Theile in einer kleinern Masse enthalten.

Sie sind von schwarzer Farbe, glänzend, fast wie gewisse Manganesoxyde: ihre beträchtliche Schwere zeigt an, daß noch viel metallische Theile darin zurück bleiben; an einigen Stellen findet man darin Blasen von verschiedener Größe, andere sind dicht; auf dem Bruch sind sie nadelförmig oder blättrig krystallinisch.

„Fünf Grammen von der Schlacke, die zwei Mahl nach einander mit gleichviel kaustischem Kali geschmolzen wurden, gaben beim Auslaugen mit Wasser eine sehr dunkelgrüne Flüßigkeit: bekanntlich ein unzweideutiger Beweis der Gegenwart von Manganesoxyd, so wie dies Verfahren das sicherste Mittel ist, die kleinste Spur desselben zu entdecken."

„Alles Waschwasser von den so behandelten Schlacken wurde zusammengegossen und zum Sieden gebracht, um das Manganesoxyd abzusondern. In dem Maße, wie dies erfolgte, verlor die Flüßigkeit ihre grüne Farbe;

das Oxyd, ausgewaschen und getrocknet, wog 2 Decigrm., oder 0,04."

„Die vom Manganes befreiete alkalische Flüßigkeit besaß noch eine oraniengelbe Farbe, die Chrom vermuthen ließ. Um diese Vermuthung zu prüfen, mußte zuerst die Kieselerde und Thonerde, die in der Lauge vorhanden seyn mußten, entfernt werden, und ich bewirkte dieses durch die Erhitzung mit sehr reinem salpetersauren Ammonium (da bei Anwendung von Salmiak die hinzukommende Salzsäure den Proben Hindernisse in den Weg gelegt hätte), wodurch 2 Centigrm. eines Gemisches von Kiesel- und Thonerde ausgeschieden wurden."

„Die Flüßigkeit wurde darauf mit reiner etwas überschüssig zugesetzter Salpetersäure gesättigt und zum Sieden gebracht, um alle Kohlensäure zu entfernen. Als nachher in die so vorbereitete Flüßigkeit einige Tropfen salpetersauren Quecksilberoxyduls gethan wurden, entstand statt des erwarteten rothen Niederschlags ein weißer, den ich Anfangs für salzsaures Quecksilberoxydul hielt, der aber, wie ich nachher fand, bloß phosphorsaures Quecksilber war."

„Hiervon unterrichtet setzte ich zu der übrigen Flüßigkeit Kalkwasser, das, nachdem die Säure abgestumpft war, einen flockigen Niederschlag von schwacher gelber Farbe, die beim Trocknen in die Grüne überging, bewirkte: ein Umstand, der mir etwas Fremdes in dem phosphorsauren Kalk andeutete. Um dieses aufzufinden, glühete ich den Niederschlag im Silbertiegel: die grüne Farbe verging nicht, sondern wurde vielmehr stärker. Ich schmolz etwas davon mit Borax vor dem Löthrohr, und die schöne smaragdgrüne Farbe, die dieses Salz davon erhielt, bestättigte meine erste Vermuthung vom Vorhandenseyn des Chroms in den Frischschlacken."

„Das übrige von dem erwähnten Niederschlage wurde bei Behandlung mit Salpetersäure nicht völlig aufge-

löst: es blieb etwas von einer sehr dunkelgrünen Substanz zurück, die bloß in Chromoxyd mit ein wenig Kieselerde bestand, welches durch die Erhärtung und Verdichtung seiner Theilchen unfähig geworden war, sich aufzulösen. Die salpetersaure Auflösung war ungefärbt; kleesaures Ammonium bildete darin einen körnigen Niederschlag, der ausgewaschen und getrocknet 2 Decigrm. wog, und wahrer kleesaurer Kalk war. Die von dem kleesauren Kalk abfiltrirte Flüßigkeit gab durch Verdunsten und nachheriges Glühen eine Säure, die alle Eigenschaften der Phosphorsäure besaß."

„Die erste Flüßigkeit, die durch das Kalkwasser gefället worden, wurde nun mit frischbereitetem salpetersaurem Quecksilber versetzt. Es entstand ein braungelber Niederschlag, der beim Trocknen an der Luft eine grüne Schattirung annahm. Borax, der damit geschmolzen wurde, erhielt eine sehr schön grüne Farbe, woraus sich ergiebt, daß er aus chromsauren Quecksilber mit Ueberschuß von Oxyd bestand."

„Somit ist denn die Gegenwart von Chrom und Phosphorsäure in den Frischschlacken völlig bewiesen. Sie existirten, wie sich weiter unten zeigen wird, in dem Roheisen und vorher in den Eisenerzen, denn es wird während der Arbeit nichts zugesetzt, wodurch sie hineinkommen könnten."

„Nach Abscheidung des Chroms, der Phosphorsäure, des Manganes und eines Antheils Kiesel- und Thonerde durch die Behandlung mit Kali, löste ich den eisenhaltigen Rückstand, der jetzt eine gelblichrothe Farbe hatte, in Salzsäure auf. Ich bemerkte dabei, daß, obgleich das Kali viel Manganesoxyd aufgenommen hatte, sich doch im Maße der erfolgenden Auflösung merklich viel oxydirte Salzsäure entwickelte."

„Auf dem Grunde der Flüßigkeit blieb ein weißes Pulver zurück, das ausgewaschen und getrocknet 0,88 Grm., oder

oder beinahe $\frac{1}{5}$ des Gewichts der Schlacke betrug. Vermittelst des Verdampfens bis zur Trockne schlug sich auch noch ein Antheil derselben Substanz nieder, die durch Salzsäure von etwas dabei gebliebenem Eisen befreiet wurde; diese letztere enthielt Spuren von Chrom, denn sie theilte dem Borax eine sehr blasse grüne Farbe mit: es war Kieselerde."

„Ich fällete das Eisen aus der Auflösung durch Ammonium; aus der davon abfiltrirten Flüßigkeit schlug kleesaures Ammonium eine ziemlich reichliche Menge kleesauren Kalk nieder."

„Der noch feuchte und sehr feinzertheilte Eisenniederschlag wurde mit Essigsäure behandelt, das Gemenge zur Trockne abgedampft und der Rückstand wieder mit Wasser aufgeweicht. Ich erkannte in der Flüßigkeit durch verschiedene Mittel die Gegenwart von Manganesoxyd und Thonerde, die der Einwirkung des Kali entgangen waren, und von einer ziemlich großen Menge Kalk, der in Verbindung mit dem Eisenoxyd durch das Ammonium zugleich gefället worden."

„Nach diesen Versuchen und den dadurch erhaltenen Resultaten ergiebt sich, daß die Frischschlacken bestehen: 1. aus einer großen Menge Eisenoxydul; 2. Manganesoxyd; 3. phosphorsaurem Eisen; 4. Chrom, das wahrscheinlich in oxydirtem Zustande befindlich ist; 5. Kieselerde; 6. Thonerde; 7. Kalk, der zum Theil vielleicht mit Phosphorsäure verbunden ist."

„Man kann nicht füglich zweifeln, daß alle diese Substanzen, wenigstens einem Antheile nach, in dem Roheisen vorhanden gewesen, von dem diese Schlacken herrührten; die Kohlen könnten höchstens Kalk, Kieselerde und Manganes dazu gegeben haben: aber die Analyse der Erze und des Gußeisens selbst wird uns bald lehren, was in dieser Hinsicht zu glauben ist."

3.

Untersuchung der Raseneisensteinerze (mines limoneuses).

Die Erze, die der Verf. bis jetzt der Analyse unterworfen hat, sind: 1. die, welche auf der Hütte von Drambon vier Lieues von Dijon verschmolzen werden; sie sind von zweierlei Art: die eine, nördlich von Drambon, ist leichtflüßig, die andere, nordwestlich, strengflüßig. Sie werden beide in angemessenem Verhältniß vermengt, um eine mittle Schmelzbarkeit herauszubringen. Beiderlei Erze haben fast dieselbe braune Farbe und bestehen aus runden Körnern von verschiedener Größe, worunter man einige unregelmäßige, wie gerollte, Fragmente von Kalkstein bemerkt, besonders in dem nördlich vorkommenden Erze; 2. die von Champfort und Grosbois, die in dem Hohen-Ofen zu Pesme verschmolzen werden, die den vorigen in Farbe und Gestalt sehr ähnlich sind; die von Grosbois enthalten eine ziemlich große Menge Kalkstein, daher sie ohne Zuschlag verschmolzen werden können; 3. das von Chatillon-sur-Seine; dieses ist von ochergelber Farbe, die Körner sind so klein wie Hirsekörner; man bemerkt keinen Kalk darin, es enthält aber eine ziemlich große Menge Thon.

Der Verf. erzählt nun ausführlich die Analyse des Erzes von Drambon, und bemerkt dabei, daß die übrigen Erze dieselben Bestandtheile enthalten, nur in verschiedenem Verhältnisse. Außerdem giebt er die Angabe der Verhältnißmengen der verschiedenen Bestandtheile nur als eine Annäherung, da diese darin so mannigfaltig und zum Theil nur in geringer Menge vorhanden sind, was die genaue Bestimmung erschweren muß; so wie auch, da diese Bestandtheile sich meistentheils darin nur gemengt befinden, in den verschiedenen Erzen Verschiedenheiten eintreten müssen.

Erz von Drambon.

Zehn Grammen davon, die von Kalktheilchen durch Auslesen gereinigt waren, mit kaustischem Kali behandelt, nahmen eine sehr dunkle grüne Farbe an, die sich auch dem Wasser, womit man die Masse aufweichte, mittheilte. Bei einer zweiten gleichen Behandlung war der Erfolg derselbe, nur nicht so stark. Beim Sieden der erhaltenen Flüßigkeiten schlug sich Manganesoxyd nieder, das 3 Decigrm. wog und etwas Kieselerde nebst einer Spur Eisen enthielt.

Die Flüßigkeit behielt, wie die von den Schlacken, eine leichte gelbe Farbe. Da der Verf. diese von derselben Ursache herleitete, sättigte er die Flüßigkeit mit Salpetersäure und versetzte sie mit salpetersaurem Quecksilberoxydul. Die Flüßigkeit entfärbte sich; er erhielt aber bloß einen weißen körnigen Niederschlag, der dem Boraxglase keine Farbe ertheilte.

Da die Flüßigkeit überschüssige Säure enthielt, so entstand der Verdacht, daß das vielleicht gebildete chromsaure Quecksilber aufgelöst geblieben sey. Es wurden daher einige Tropfen reines Kali zugesetzt, worauf ein braunrother Niederschlag entstand, der fließendem Borax eine schöne smaragdgrüne Farbe mittheilte, woraus sich ergiebt, daß derselbe in chromsauren Quecksilber mit Ueberschuß des letztern, vielleicht auch etwas phosphorsaurem, bestand.

Da die Flüßigkeit noch sauer war und Quecksilber aufgelöst hielt, so glaubte man, daß darin noch Chrom vorhanden seyn würde: es wurden daher einige Tropfen salpetersaures Silber zugesetzt, in der Meinung, einen karminrothen Niederschlag zu erhalten; aber dieser war oraniengelb, und färbte Borax nicht grün, sondern ertheilte ihm bloß eine graue milchige Farbe, wie die Silbersalze thun: er bestand, wie sich nachher zeigte, in phosphorsaurem Silber, von welchem es bekannt ist, daß

es wirklich eine schön oraniengelbe Farbe hat. Kali, das hierauf noch wieder zugesetzt wurde, bewirkte einen citrongelben flockigen, sehr voluminösen, Niederschlag, der beim Trocknen grün wurde und in chromsaurem Quecksilber bestand, welches Silber nebst einer kleinen Menge Thonerde und Kieselerde enthielt.

Das Quecksilber wurde vom Silber geschieden, indem man den Niederschlag in gelinder Wärme mit Salzsäure behandelte, die, damit kein Hornsilber aufgelöst würde, mit zwei Theilen Wasser verdünnt war. Der Niederschlag wurde plötzlich weiß und die Säure nahm eine grüne Farbe an. Durch Verdampfen bis zur Trockene blieb eine schwärzliche Substanz zurück, die Borax schön grün färbte.

Durch nachherige Behandlung des Rückstandes von dem mit Kali geschmolzenem Erze mit verdünnter Schwefelsäure, Glühen der zur Trockne abgedampften Auflösung und Fällung der von dem geglüheten Rückstande mit Wasser erhaltenen Auflösung durch Kalkwasser erhielt der Verf. einen Niederschlag von 0,015, der sich leicht in Schwefelsäure auflöste (wobei eine Spur braunes Manganesoxyd zurück blieb) und damit zu kleinen Krystallen anschoß, die in der Form und im Geschmack vollkommen mit Bittersalz übereinstimmten. Es war also Talkerde. Obgleich diese Erde sich in fünf analysirten Raseneisensteinsorten fand, so mögte der Verf. doch nicht behaupten, daß sie in allen vorkomme; weit eher aber hat er Grund zu glauben, daß das Chrom und die Phosphorsäure beständig darin vorhanden sind.

Indem er sich erinnerte, daß das Chrom, das Manganesoxyd und die Talkerde, die er eben gefunden hatte, sich in den Meteorsteinen befinden, so frug er sich, ob es nicht möglich wäre, daß die Eisenerze auf irgend eine Art zur Bildung dieser Steine beigetragen hätten. Dieser Gedanke veranlaßte ihn, nachzusuchen, ob sich nicht auch

Nickel in den Raseneisensteinen befinde: aber ohne Erfolg.

Aus dem vorhin Gesagten ergiebt sich, daß die Raseneisensteine enthalten: 1. Eisen; 2. Manganes; 3. Phosphorsäure; 4. Chrom; 5. Talkerde; 6. Kieselerde; 7. Thonerde und Kalk; von welchen das Chrom, die Phosphorsäure und Talkerde noch nicht darin bemerkt worden; und diese Erze enthalten also dieselben Bestandtheile, wie die Aërolithen, mit Ausnahme des Nickels, das man vielleicht noch darin entdecken wird. Es folgt ferner, daß ein Antheil von allen diesen Substanzen im Roheisen zurückbleibt, besonders Phosphor und Chrom, weil man sie in merklicher Menge in den Frischschlacken wiederfindet, so daß sich demnach das Roheisen nicht bloß durch den Gehalt an Sauerstoff und die größere Menge von Kohlenstoff vom Schmiedeeisen unterscheidet. Zuletzt fließt daraus, daß besonders von der mehr oder weniger guten Ausführung des Frischens die gute oder schlechte Beschaffenheit des Eisens abhänge, und also dasselbe vorzügliche Aufmerksamkeit von Seiten der Eisenhüttenmeister erfordere.

4.

Untersuchung des Eisens, welches in den Rauchfang des Frischheerdes (Tourneau d'affinage) aufsteigt.

Dieses Eisen findet man an den Wänden der Rauchfänge der Frischheerde sitzen, in Gestalt von Stalactiten, die bisweilen über einen Fuß lang und 3 bis 4 Zoll dick sind. Sie bestehen aus zusammengebackten Körnern, die auswendig braun, auf dem Bruch roth sind, und große Zwischenräume zwischen sich lassen; es hat auf den Magnet nur schwache Wirkung, und es besitzt endlich alle Charactere des vulkanischen Eisenglanzes (fer pyrocète H.).

Wir übergehen hier das Detail der auf die vorige Art angeſtellten Analyſe und ſetzen nur den Schluß des Verf. her:

Es befindet ſich demnach in dieſem ſublimirten Eiſen Manganesoxyd, Kieſelerde, Phosphorſäure und beſonders viel Chrom. Dieſe Subſtanzen ſind folglich durch den Wärmeſtoff verflüchtigt worden; mögen ſie nun durch denſelben aufgelöſt geweſen, oder dem Luftzuge gefolgt ſeyn, ſo ſteigen ſie auf jeden Fall während des Verfriſchens von dem Friſchboden (gueuse) auf.

„Es bleibt nicht die ganze Menge des Eiſens und der übrigen Subſtanzen, in den Rauchfängen ſitzen; ein Theil davon ſteigt ſehr wahrſcheinlich hinaus und zerſtreut ſich in der Luft, und was nun weiter daraus wird, wiſſen wir nicht. Von Nickel, welches der Verf. ſorgfältig in dieſem ſublimirten Eiſen ſuchte, fand er keine Spur. Die Talkerde hat er darin nicht aufgeſucht; er vermuthet aber, daß ſie darin vorhanden ſeyn werde, weil ſie ſich in den Erzen befindet, von welchen dies ſublimirte Eiſen herrührt, und letzteres Kieſel- und Thonerde enthält, die wohl nicht flüchtiger ſeyn dürften, als die Talkerde.

5.

Unterſuchung des Roheiſens von Drambon.

„Da ich in den Friſchſchlacken Manganesoxyd, Chrom, Phosphorſäure und Erden gefunden hatte, ſo mußte ich natürlich erwarten, dieſe Subſtanzen auch in dem Roheiſen wiederzufinden, weil eben von dieſem, wenigſtens dem größten Theil nach, jene Schlacken beim Verfriſchen ſich bilden. Und ſo fand es ſich bei der Analyſe auch in der That."

„Mein Verfahren beſtand in folgendem: ich löſte 10 Grammen gefeiltes graues Roheiſen von Drambon in

mit 6 Theilen Wasser verdünnter Schwefelsäure auf. Das während dieser Auflösung sich entwickelnde Wasserstoffgas wurde gesammelt: es hatte einen ausnehmend stinkenden Geruch, der dem von gefaultem Knoblauch ähnlich war oder noch mehr dem Phosphorwasserstoffgas; nur hatte es dabei etwas stechendes, das letzteres nicht besitzt. Ich werde weiterhin auf die Beschaffenheit dieses Gas zurück kommen, und will jetzt zu dem Rückstande übergehen, der nach Auflösung des Roheisens übrig blieb."

„Dieser Rückstand war sehr dunkelschwarz und verbreitete einen ausnehmend starken Phosphorgeruch. Er wog 53 Centigrm., etwas mehr als $\frac{1}{20}$ des angewandten Roheisens."

„Da ich wahrgenommen hatte, daß der obere Theil der Flasche, worin die Auflösung vor sich gegangen, so wie die Röhre, durch die das Gas gegangen war, eine fettige Beschaffenheit hatten, so daß sie kein Wasser annahmen, so vermuthete ich, daß sich hier Oel gebildet habe, wie es Herr Proust vor einigen Jahren in einem ähnlichen Falle zuerst angegeben hat *), und wie er es schon früher bei der Auflösung gewisser Arten von Zinn bemerkt hatte."

„Um zu sehen, ob nicht von diesem Oele bei dem Rückstande des in Schwefelsäure aufgelösten Roheisens etwas zurückbleibe, ließ ich denselben mit sehr starkem Spiritus sieden, und filtrirte die Flüßigkeit noch ganz heiß ab. Ich sah wirklich, daß dieser Alkohol durch zugesetztes Wasser trübe wurde, und in dem Maße, wie der Spiritus in gelinder Wärme verdunstete, sich Oel-

*) Man sehe seine Beobachtungen aus dem Journal de Physique (1799). T 49. p. 155—156. übersetzt in Scherer's Allg. Journ. der Chemie, wo man aber statt Stückgut Roheisen lesen muß. G.

tröpfchen absonderten. Dieses Oel ist klar und durchsichtig, von schwach citrongelber Farbe und scharfem, etwas stechendem, Geschmack. Es scheint das Mittel zwischen fetten und flüchtigen Oelen zu halten."

„Nachdem von dem Rückstande des Roheisens das dabei befindliche Oel abgesondert worden, ließ ich ihn mit etwas sehr reinem Salpeter in einem Silbertiegel verbrennen, und wusch hierauf den Rückstand mit Wasser aus, wodurch ich eine schwach gelbe Flüßigkeit erhielt. Um die in dieser Flüßigkeit muthmaßlich befindliche Kiesel- und Thonerde abzusondern, wurde sie mit salpetersaurem Ammonium behandelt, das in der That eine kleine Menge ausschied. In der davon abfiltrirten Flüßigkeit bewirkte Kalkwasser einen reichlichen Niederschlag, der alle Eigenschaften des phosphorsauren Kalks besaß."

„Um zu sehen, ob auch Chrom in dieser Flüßigkeit vorhanden sey, wurde sie zum Sieden gebracht, um alles Ammonium zu verjagen, und nachher einige Tropfen salpetersaures Quecksilberoxydul zugesetzt, das einen gelblichbraunen Niederschlag gab, weil noch etwas Kalk von der vorigen Fällung überschüssig war. Dieser Niederschlag ertheilte dem Borax eine grüne Farbe, zum Beweise, daß er Chrom enthielt."

„Jene Lauge von Verpuffung des Rückstandes mit Salpeter enthielt demnach Phosphorsäure, Chrom, Kieselerde mit ein wenig Thonerde. Auch befand sich darin eine Spur von Manganes."

„Der so behandelte und ausgewaschene Rückstand hatte die Beschaffenheit eines röthlichen Pulvers, das von Salzsäure größten Theils aufgelöst wurde; nur eine kleine Menge einer graulichen Substanz blieb zurück, die aus Kieselerde mit Chrom bestand, denn sie gab dem Borax eine sehr merkliche grüne Farbe."

„Die salzsaure Auflösung enthielt viel Eisen; beim Abdampfen wurde sie gallertartig, zum Beweise von Kie-

selgehalt; wahrscheinlich enthielt sie auch noch ein wenig Chrom und Manganes."

„Es befindet sich, wie man sieht, in diesem Roheisen außer dem Kohleneisen, auch Phosphoreisen, Manganes, Chrom, Kieselerde und Thonerde. Nach dem Eisen und der Kohle scheint mir der Phosphor die größte Menge auszumachen. Man wird also künftig vielmehr in dem Rückstande von der Auflösung des Roheisens den Phosphor zu suchen haben, statt in der Auflösung selbst, wie man bisher that. Wahrscheinlich rührt es von diesem Mangel einer hinlänglich genauen Untersuchung dieser Rückstände her, daß wir über die Ursachen der übeln Eigenschaften mancher Eisensorten in Unwissenheit sind."

„Ich gestehe indessen, daß auch eine kleine Menge Phosphor in Säure umgeändert wird und sich in der Flüßigkeit, wahrscheinlich im Zustande des phosphorsauren Eisens, vermittelst der Schwefelsäure aufgelöst befindet. Es schien mir, daß, wenn die Schwefelsäure weniger mit Wasser verdünnt ist, sich eine größere Menge Phosphor in der Flüßigkeit auflöst. Um dies phosphorsaure Eisen abzusondern, verdünne ich die Auflösung mit 7 bis 8 Theilen Wasser und thue kohlensaures Kali hinzu, bis fast alle überschüssige Säure gesättigt ist. Es entsteht ein weißer Niederschlag, der nach Beschaffenheit des angewandten Eisens mehr oder minder reichlich ist, und nach Verlauf einiger Tage gelblich wird. Nach dem Auswaschen und Trocknen behandle ich diesen Niederschlag in einem Silbertiegel glühend mit kaustischem Kali, lauge nachher die Masse mit Wasser aus, und nachdem die Flüßigkeit mit Salpetersäure neutralisirt und durch Sieden die Kohlensäure ausgetrieben worden, setze ich Kalkwasser zu, das darin gewöhnlich einen weißen, flockigen und halbdurchsichtigen Niederschlag bildet, wenn Phosphorsäure vorhanden ist."

„In dem aus der Auflöſung des Roheiſens in Schwefelſäure durch kohlenſaures Kali erhaltenen Niederſchlage habe ich noch eine große Menge Chrom gefunden. Es wird alſo auch vom Chrom, eben ſo wie vom Phosphor, ein Theil oxydirt und von der Säure aufgelöſt."

„Man thut wohl, die alkaliſche Flüßigkeit vorher mit ſalpeterſaurem Ammonium zu unterſuchen, ob ſie nicht Kieſel- oder Thonerde aufgelöſt enthält. In dieſem Fall muß man eine hinreichende Menge des genannten Salzes hinzuthun, um jene Erden zu fällen, und ſie dann durch ein Filter abſondern; denn ohne dieſe Vorſicht würden ſie durch den Kalk mit gefället werden, und man könnte ſie dann für phosphorſauren Kalk nehmen. Ich habe ſehr merkliche Spuren dieſes Salzes (des oben gedachten phosphorſauren Eiſens) in dem Roheiſen aus dem Hohen Ofen von Drambon gefunden, obgleich ich zur Auflöſung eine mit 6 Theilen Waſſer verdünnte Schwefelſäure anwandte; indeſſen war doch darin viel weniger, als in dem Rückſtande von der Auflöſung. Ich habe bis jetzt nur noch dieſe Sorte von Roheiſen unterſucht; wahrſcheinlich aber enthält jede, die aus Raſeneiſenſtein geſchmolzen worden, dieſelben fremden Subſtanzen."

6.

Unterſuchung des Gahreiſens von Drambon und Pesme.

„Ich löſte 5 Grammen weiches Eiſen von Drambon in mit 5 Theilen Waſſer verdünnter Schwefelſäure auf; das während der Auflöſung geſammelte Gas beſaß einen ganz gleichen Geruch, wie das aus dem Roheiſen entwickelte, nur war er nicht ſo ſtark."

„Der Rückſtand, der von jenen 5 Grm. blieb, war weit weniger reichlich, als der aus dem Gußeiſen; auch ſchien er mir nicht ſo dunkel ſchwarz zu ſeyn. So lange er feucht war, ſtieß er einen ſehr ſtarken ſtinkenden Ge-

ruch aus, dem des Wasserstoffgas ähnlich; er wog 15 Centigr., was 0,03 beträgt. Die Auflösung des Eisens hatte denselben Geruch, und verlor ihn erst beim Abdampfen."

„Einige Atome von diesem Rückstande, die auf glühende Kohlen geschüttet wurden, verbreiteten einen weißen Rauch und einen Geruch, der dem des Arseniks oder Phosphors ähnlich war. In einem Silbertiegel zum Rothglühen gebracht, entzündete er sich, und hinterließ ein gelbliches Pulver, dem ich etwas kaustisches Kali zusetzte, und es damit glühete. Durch Behandlung der davon erhaltenen Lauge auf schon mehr erwähnte Weise erhielt ich mit Kalkwasser einen weißen flockigen Niederschlag, der zum größten Theil aus phosphorsaurem Kalk bestand der eine Spur von Kieselerde, und vielleicht von Thonerde enthielt."

„Diesen mehrmahls wiederholten Versuchen zu Folge ist es gewiß, daß das Eisen von Drambon, das für sehr gut geachtet wird, noch einen sehr merklichen Hinterhalt von Phosphor hat. Einige schwache Spuren davon habe ich auch in der schwefelsauren Auflösung desselben gefunden."

Das Eisen von Pesme gab fast dieselben Resultate; der Rückstand betrug um die Hälfte weniger, $1\frac{1}{2}$ auf 100. Dieser Rückstand zeigte eine Eigenschaft, die man an dem vorigen nicht wahrnahm: bei der Erhitzung vor dem Löthrohr nämlich gab er Anfangs einen weißen Rauch und einen starken Phosphorgeruch aus, und bei fortgesetzter Hitze schmolz er zu einem schwarzen Kügelchen, aus welchem sich Gasblasen entwickelten, die sich entzündeten und immer den Phosphorgeruch verbreiteten. Der Grund dieser Verschiedenheit liegt darin, daß bei diesem Rückstande nicht so viel erdige Theile sind, als in dem von dem Eisen aus Drambon, so daß, nachdem die Kohle verbrannt ist, das Phosphoreisen allein zurück ist. Durch Behandlung dieses Rückstandes mit Kali erhielt man auch

unzweideutige Anzeigen von Phosphorſäure. Dieſes Eiſen alſo, obwohl es ſehr zähe (nerveux), geſchmeidig und biegſam iſt, und für eines der beſten in der Franche-Comté gilt, enthält doch noch Phosphor; es ſchien aber keine merkliche Menge erdiger Schlacke zurückzuhalten, und dies iſt vielleicht die Urſache ſeiner größern Güte.

7.

Unterſuchung des bei der Auflöſung des Roh- und Gahreiſens von Drambon und Pesme in Schwefelſäure erhaltenen Waſſerſtoffgas.

Verſchiedene Verſuche, die der Verf. vermittelſt oxydirter Salzſäure über das aus dem Roh- und Gahreiſen erhaltene Waſſerſtoffgas anſtellte, brachten ihn zu dem Schluß, daß Phosphor der vorzüglichſte Grund des übeln Geruchs dieſes Gas iſt. Doch ſcheint er ihm nicht allein darin gegründet zu ſeyn, ſondern er hält ſich überzeugt, daß das von Prouſt bemerkte Oel mit dazu beiträgt, denn der Geruch jenes Gas hat größere Aehnlichkeit mit dem einer Auflöſung von Phosphor in fettem Oele, als mit dem des Phosphorwaſſerſtoffgas. Es ſcheint, daß von dieſem Oele die Eigenſchaft dieſes Gas, mit blauer Farbe zu brennen, herrühre, ſo wie es auch ſeine Leichtigkeit vermindern muß. Folgendes iſt das Verfahren, welches V. bei der Zerſetzung des Gas anwandte.

Er ließ das Gas, welches bei der Auflöſung von 30 Grammen Roheiſen entſtand, durch mäßig concentrirte oxydirte Salzſäure treten; bei jeder Luftblaſe bildete ſich, in dem Augenblick da ſie über die Säure kam, ein ſtarker weißer Nebel, der ſich bis in die Glocke, worin das Gas aufgeſammelt wurde, verbreitete; die oxydirte Salzſäure wurde ſehr bald entfärbt und das Gas führte viel davon mit herüber, was man leicht am Geruch erkennen konnte. Es wurde nun, um es von dieſer Säure zu befreien, durch mehrmahliges Transvaſiren gewaſchen,

welches auch vollkommen gelang. Es hatte nun keinen Geruch mehr, brannte nicht blau, wie vorher, sondern röthlich weiß; indessen enthielt es noch Kohle, denn über Kalkwasser verbrannt wurde letzteres alsbald getrübt.

Die Substanzen, welche die vorigen Eigenschaften bewirkt hatten, mußten sich in der Salzsäure und in dem Wasser der Wanne finden. Die oxydirte Salzsäure hatte, wie gedacht, ihre Farbe und zum Theil ihren Geruch verloren; ihr Geschmack war jetzt sauer und nicht zusammenziehend; sie röthete die Lackmustinctur, ohne sie zu entfärben. Als ihr Kalkwasser zugesetzt und nachher die Säure mit Ammonium gesättigt wurde, entstand ein geringer weißer flockiger Niederschlag, den man leicht für phosphorsauren Kalk mit einer Spur von Eisen erkannte.

Das Oel mußte in diesem Proceß in Wasser und Kohlensäure verwandelt werden, und da letztere bis in die pneumatische Wanne geführt wird, so läßt sie sich in dieser großen Masse schwer wiederfinden. Vauquelin glaubt indessen, daß, wenn man eine beträchtliche Menge Roheisen auflösete und das Gas, nach dem Heraustreten aus der oxydirten Salzsäure, durch Kalilauge oder Barytwasser gehen ließe, man ihr Vorhandenseyn darthun würde: und dies ist er Willens auszuführen.

8.

Uebersicht und Folgerungen.

„Es folgt aus den in dieser Abhandlung mitgetheilten Versuchen: 1. daß die fünf Abänderungen von Raseneisenstein, die ich analysirt habe, aus einerlei Bestandtheilen bestehen, nämlich (außer dem Eisen) aus Kieselerde, Thonerde, Kalk, Manganesoxyd, Phosphorsäure, Talkerde und Chromsäure; 2. daß, da diese fünf Abänderungen aufs Gerathewohl und an von einander sehr entfernten Orten gesammelt worden, es wahrscheinlich werde, daß alle übrige zu dieser Gattung gehörige Erze

dieſelben Beſtandtheile enthalten; 3. daß dieſen Erzen nur noch Nickel fehle, um in ihrer Miſchung den Meteorſteinen ähnlich zu ſeyn; 4 daß ein Antheil von allen dieſen Subſtanzen in dem Roheiſen zurückbleibt, und wahrſcheinlich in den weißen Sorten deſſelben in größerer Menge, wovon ihre größere Härte und Sprödigkeit herrühren mag; 5. daß der größte Theil derſelben während des Verfriſchens des Roheiſens, wenn daſſelbe gut vollführt wird, ausgeſchieden wird, indem man ſie in den Schlacken und in dem ſublimirten Eiſen, das ſich an den Wänden der Rauchfänge der Friſchheerde anſetzt, wiederfindet; 6. daß man aber dennoch Spuren davon auch in den guten Eiſenſorten findet; und daß das Chrom, der Phosphor und das Manganes wahrſcheinlich die vorzüglichſten Urſachen ſind, die das Eiſen kalt oder warmbrüchig machen; 7. daß das Verfriſchen die größte Aufmerkſamkeit von Seiten der Friſcher erfordere, indem von der guten Ausführung deſſelben die guten Eigenſchaften des Eiſens abzuhängen ſcheinen; 8. daß man den Phosphor und das Chrom nicht bloß in der Auflöſung des Roh- und Gahreiſens ſuchen müſſe, ſondern auch in dem Rückſtande der Auflöſung; 9. daß ſich während der Auflöſung des Eiſens, und beſonders des grauen Roheiſens, durch Vereinigung des Waſſerſtoffs und Kohlenſtoffs ein Oel bilde, das in Verbindung mit etwas Phosphor dem Waſſerſtoffgas, welches ſie auflöſt, einen ſtinkenden Geruch ertheilt; 10. daß von der Auflöſung dieſer beiden Subſtanzen es herrührt, daß dieſes Waſſerſtoffgas ſchwerer iſt, und mit blauer Flamme brennt; 11. endlich, daß das Oel und der Phosphor durch oxydirte Salzſäure von dem Waſſerſtoffgas abgeſchieden und zerſetzt werden.

2.

Ueber das Roheisen;

vom

Professor Proust.

Uebersetzt*) von A. F. Gehlen.

Das weiße und schwarze Roheisen giebt ein riechendes Wasserstoffgas, welches mir einen Antheil von dem Oele aufgelöst zu halten scheint, das sich bei ihrer Auflösung in Säuren bildet. Dieses Gas brennt mit dichter Flamme, die gelb und grün schattirt ist. 4 Zoll von diesem Gas, mit 8 Zoll Sauerstoffgas verbrannt, verzehrten doch nur 2 Zoll davon, d. h., nicht mehr als reines Wasserstoffgas. Der Rückstand trübte das Kalkwasser nicht; daher vermuthete ich, daß die öligen Theile der Verbrennung entgangen seyn mögten. Indessen muß man nicht aus dem Gesicht verlieren, daß sehr kleine Mengen kohlensauren Kalks sich im Kalkwasser selbst auflösen. So viele Verbindungen lösen sich in dem einen oder dem andern ihrer Bestandtheile auf.

6 Zoll von diesem Gas und 16 Zoll oxydirtsalzsaures Gas reducirten sich während 1 Stunde auf ½ Zoll, wovon der größte Theil noch in oxydirtsalzsaurem Gas bestand. Im Augenblick des Zusammenmischens entstand ein Nebel, und auf der Oberfläche des Wassers schwamm eine leichte fettige Haut, die ich aber nicht untersuchen konnte. Außerdem enthält dieses Gas Phosphor. Ich erfahre, daß Vauquelin es eben darin gefunden hat. Der Phosphor muß in der That öfter im Roheisen vorkommen, als man denkt, denn ich habe phosphorsaures Eisen in fast allen Auflösungen unserer spanischen Roheisensorten angetroffen. Außer

*) Journal de Physique, T. LXIII. (Dec. 1806.) P. 463—467.

dem Erze aber giebt es auch Kohlen, die dazu beitragen werden. Die Kohle der grünen Eiche z. B. muß entweder Phosphor oder ein phosphorsaures Salz enthalten, da man letzteres in ihrer Asche findet.

Graphit des Roheisens.

Die Kohle, die man aus dem Roheisen abscheidet, hat das bleifarbige Ansehen, den Glanz und das Schuppige des Graphits, besonders wenn sie durch Salzsäure gut von Eisen gereinigt worden. Aber ist der Graphit, wie man seit Scheele glaubt, gewiß eine Vereinigung von Kohle und Eisen, ein Kohlenmetall? Seine eigene Arbeit, verbunden mit einigen selbstbeobachteten Thatsachen, macht mich geneigt, daran zu zweifeln, und ich glaube sehr, daß es gut seyn würde, ehe man die Wirklichkeit dieser Verbindung annähme, sie einer neuen Untersuchung zu unterwerfen.

Mit Kohle überladenes Roheisen.

Ich habe Gelegenheit gehabt, ein Roheisen zu untersuchen, das nach Grignon's Grundsätzen raffinirt worden, nämlich durch ein lange fortgesetztes Schmelzen. Die daraus gegossenen Kanonen wurden von dem Artilleriecorps, unter der Regierung Carl's III. versucht; sie hielten die Probe nicht aus.

Der Bruch dieses Roheisens war nicht körnig, wie beim grauen; er zeigte dem Auge eine Zusammenhäufung von kleinen nadelförmigen, sehr stumpfen Kegeln, zwischen welchen man mit einer Loupe die glimmerigen Schüppchen von Graphit wahrnahm, dessen reichliche Menge die Krystallisation des Roheisens erleichtert hatte. Durch Hämmern ließ es sich platt schlagen, wobei es sich bröckelte, und die Feile griff es sehr leicht an. Einem geschickten Arbeiter gelang es, ein Stück davon zu schmieden, ohne es zum Fluß zu bringen, und eine Klinge dar-

aus

aus zu ziehen, die nach dem Härten gut gestählt war. Hieraus scheint mir zu folgen, daß, wenn das Roheisen durch länger fortgesetzte Hitze an Vollkommenheit des metallischen Zustandes gewinnt, es auch durch die Verminderung des Oxydes ein Princip verliere, das zu der Festigkeit seiner Masse durchaus erforderlich zu seyn scheint.

Wenn dieses Oxyd, das dazu bestimmt ist, die metallischen Theilchen in einander zu flechten und eine vollkommenere Berührung zwischen ihnen zu bewirken, zu mangeln anfängt, so muß die Flüßigkeit des Roheisens abnehmen, und es muß sodann die Kohle an des erstern Stelle treten, um diese zu unterhalten. Wenn es aber seine Flüßigkeit diesem neuen Stoffe verdankt, so besitzt es lange so viel Zusammenhang und Festigkeit nicht mehr, als vorher. Die Metallurgen, die sich mit dem Gießen eiserner Kanonen beschäfftigen, mögen nun auf diese Meinung so viel Werth legen, als sie wollen, so hielt ich es für nützlich, ihnen die erwähnten Thatsachen aufzubewahren.

Wenn wir aber für jetzt das Kohleneisen (den Graphit) noch ferner für eine wirkliche Verbindung ansehen, so wird man darin einstimmen, daß sein Vorhandenseyn, oder seine Auflösung im Gußeisen uns ein Beispiel von einer Verbindung giebt, die mit dem Ueberschuß des einen ihrer Bestandtheile vereinigt ist, oder, wenn man so will, eine zweite Art von Verbindung, welcher Berthollet nicht völligen Beyfall zu geben scheint (Troisième suite etc. S. oben S. 269.).

Ich habe Roheisen untersucht, das man mit Steinkohlen aus Asturien ausgebracht hatte, in Oefen, welche weder die Höhe noch ein so starkes Gebläse hatten, als die Reduction mit diesem Brennmaterial erfordert. Dieses Roheisen siedete die ganze Zeit über, vom Ablassen aus dem Heerde bis zu seinem Gestehen, auf. Man erhielt davon weiße aufgeblähete Massen, wovon man keinen

Gebrauch zu Stückkugeln machen konnte. Es war leicht zu sehen, daß dieses Sieden bloß ein fortgesetztes Aufbrausen war, welches fortwährte, weil es in dem Ofen selbst nicht hatte beendigt werden können.

Die Auflösung dieses Roheisens bestättigte dieses Urtheil: denn es gab dabei sehr viel weniger Wasserstoffgas, als das weiße (graue oder schwarze?) Roheisen.

Die Arbeiten Bergman's, Berthollet's und vieler andern Gelehrten, die jetzt durch die Verfahrensarten bestättigt sind, welche die Engländer zur Beförderung der Desoxydirung der noch nicht regulinischen Theile anwenden, verstatten nicht leicht, daran zu zweifeln, daß das weiße Roheisen bloß Eisen, welches einem Antheile Eisenoxyd zum Auflösungsmittel dient, sey. Aber sind dergleichen Auflösungen nicht abermahls eben so viele Beispiele von Verbindungen, die in dem Ueberschuß des einen oder andern ihrer Bestandtheile aufgelöst sind?

Das Schwefelkupfer löst sich im Kupfer auf, dem einen seiner Bestandtheile: das Schwarzkupfer enthält solches und selbst auch Schwefeleisen und Schwefelsilber. Man kann also aus diesen Beispielen bereits urtheilen, daß es nicht etwas Außerordentliches seyn werde, Schwefel-, Phosphor-, Kohlenmetalle, in ihren bestimmten Metallen, folglich auch andere Oxyde in ihren Metallen, sich auflösen zu sehen. Wenn das Roheisen davon Ein Beispiel ist, so ist die Auflösung des Kupferoxydes im Kupfer, die uns Chenevix kennen gelehrt hat *), ein anderes. Die Beobachtung von Fernandez über die Auflösung des Hornsilbers im Silber **) gewährt abermahls eins.

*) S. das N. allg. Journ. der Chemie, Bd. 2. S. 184. G.
**) S. dieses Jurnal, Bd. 1. S. 513. Anm. G.

Die Phosphorkohle ist eine Verbindung, die sich im Phosphor, dem einen ihrer Bestandtheile, auflöst, man weiß nicht in was für Verhältnissen.

Die Amalgame sind Verbindungen, von welchen einige bestimmten Mengenverhältnissen unterworfen sind, andere es nicht zu seyn scheinen. Die erstern sondern sich von dem überschüssigen Quecksilber ab und geben dadurch die Mittel an die Hand, sie zu untersuchen; die letztern bleiben darin vollkommen und in unbekannter Progression, aufgelöst.

Das Wasser ist eine Verbindung, die unter gewissen Umständen sich im Sauerstoffgas oder Wasserstoffgas, ihren Bestandtheilen, auflöst.

Der Wasserstoff ist ein Bestandtheil der fetten und der flüchtigen Oele, des Kamphers rc.; aber während wir ihre Dämpfe durch eine glühende Röhre gehen lassen, kann der Wasserstoff Kohle absetzen und einen Antheil von eben diesen Dämpfen auflösen *).

Es wird ohne Zweifel Nichts dem entgegen seyn, daß wir diese Grundsätze noch weiter ausdehnen, und die Auflösungen des Schwefels, Phosphors, der Kohle, des Arseniks, Zinks rc. im Wasserstoff nicht als bloße Auflösungen ohne Maß ansehen, sondern als eben so viele Verbindungen mit bestimmten Verhältnißmengen, als eben so viel Wasserstoffverbindungen mit Schwefel, Phosphor rc., die sich in einem Uebermaß von Wasserstoff auflösen können.

Werfen wir einen Blick auf das Gebiet der Chemie, so finden wir auch eine Menge von Verbindungen, welche andere Verbindungen auflösen, theils in bestimmten Verhältnissen, die man durch Abscheidung des Uebermas-

*) Man vgl. Proust über das ölige Wasserstoffgas im N. allg. Journ. d. Chemie Bd. 1. S. 386 fg. G.

ßes leicht ausmittelt, theils bei welchen dieser Weg sich nicht anwenden läßt, und die daher stets in dem unbegrenzten Raume unbestimmter Verhältnisse schweben; so, daß man bis jetzt noch nicht weiß, ob man beide, die Verbindungen, die sich in den Grenzen bestimmter Verhältnißmengen halten, und die, welche sich gar keinen unterwerfen, wenn gleich sie durch dieselbe Kraft hervorgebracht werden, in eine Reihe stellen soll.

Hr. Berthollet druckt sich in derselben Abhandl. folgender Gestalt aus:

„Proust behauptet, daß die Verbindungen, de„ren Verhältnißmengen fest bestimmt sind, sich mit einem „Ueberschuß eines der Bestandtheile, in unbestimmter „Progression, vereinigen können, ohne aber die Charac„tere anzugeben, die das Product dieser zweiten Art „von Verbindung auszeichnen. Man sieht, daß bei die„ser letztern Distinction es schwer halten würde, ihm eine „Beobachtung entgegen zu setzen, die er nicht zu erklären „wissen würde." (Siehe oben S. 269.)

Wenn die vorhin angeführten Thatsachen, denen man noch viele andere hinzufügen könnte, indem die Werke aus der frühern Periode der Chemie davon voll sind, wenn sie, sage ich, das Vorhandenseyn dieser Art Vereinigungen oder Auflösungen von Gemischen in einem ihrer Bestandtheile, oder auch in andern Gemischen, hinreichend darthun, so würde es mir überflüßig scheinen, sich hierbei noch länger aufzuhalten, und ich durfte sie, ohne den Grundsätzen entgegen zu handeln, zur Erklärung einiger Erscheinungen anwenden. Was die Charactere betrifft, wodurch sie sich von denjenigen, die bestimmten Mengenverhältnissen unterworfen sind, entfernen oder sich ihnen nähern, so bin ich ganz der Meinung des Hrn. Berthollet. Aber wie hätte ich diese Charactere angeben sollen? Es sind uns noch nicht alle Elemente solcher Vereinigungen bekannt. Da bisher noch

keine Aufforderung in der Chemie gewesen war, sie einem besondern Studium zu unterwerfen *), so ist es für's erste genug, sie als unbestreitbare Thatsachen aufzustellen, bis die Meditation sich damit beschäftigen und endlich den Platz bestimmen wird, der ihnen im Gebäude der Wissenschaft zukommt.

Eisenoxydhydrat.

Wilhelm Thalacker, unser Sammler für das Madrider Kabinet, fand in den Gebirgen von Artana im Königreich Valencia einen sehr schönen gelben Ocher.

Er enthält ein wenig kohlensaures Blei, obgleich kein Erz von diesem Metalle in der Nähe ist. Schwache Salpetersäure entzog ihm dieses, ohne seine Farbe zu verändern. Dieser so von Blei gereinigte und sorgfältig getrocknete Ocher wurde in einer Retorte, die 10 Zoll faßte, der Destillation ausgesetzt. Der Wasserdampf trieb diese 10 Zoll völlig heraus, und es befand sich ungefähr $\frac{1}{2}$ Zoll kohlensaures Gas dabei. Von 100 Theilen dieses gereinigten Ochers blieben 88 eines recht schön rothen Pulvers zurück. Das Uebergegangene war reines Wasser.

Salzsäure, womit man jenen Rückstand behandelte, schied daraus 44 Sand ab; das rothe Oxyd betrug demnach auch 44.

Wenn 44 dieses Oxydes mit 12 Wasser verbunden waren, so müssen 100 sich mit 27 verbinden. Dies ist demnach ein Hydrat, das rothes Oxyd zur Basis hat.

Wenn das rothe Oxyd, das allgemein weniger geneigt ist, Verbindungen einzugehen, fähig ist, ein Hydrat zu bilden, sollte es dann nicht noch mehr das schwarze Oxyd seyn? Das Eisenhydrat, das Oxydul zur Ba-

*) Es ist hieher wohl der Unterschied zu ziehen, den Einige zwischen Lösung und Auflösung gemacht haben. G.

sis hat, wird sich also einst finden, entweder rein, oder in irgend einer Verbindung dieses Metalls. Ich glaube, daß das Eisen in dem kohlensauren Eisen, welches es stets nur oxydulirt enthält, in dem Zustande als Eisenoxydulhydrat vorhanden ist.

3.

Analyse eines Gediegen-Eisen im Zustande von Stahl aus Auvergne;

von

Godon-Saint-Memin.

Uebersetzt *) von A. F. Gehlen.

Die Existenz von Gediegen-Eisen scheint jetzt unbestreitbar zu seyn. Wollte man auch über das zu Kamsdorf in Sachsen Zweifel erregen **), so zeigen die Pallas'sche Eisenmasse in Sibirien, welche deutlich Olivin (Peridot H.) enthält, und die von Rubin de Celis in America, in einer Gegend, wo vor der Ankunft der Europäer der Gebrauch des Eisens unbekannt war, gefundene und von Proust als eine Legirung von Eisen und Nickel erkannte ***) hinreichend, daß dieses im vererzten Zustande auf der Erde so reichlich verbreitete Metall auch im gediegenen vorkomme. Mehrere Beispiele dieser Art würden sich bei genauerer Untersuchung der Vulkane ha-

*) Aus dem Journal de Physique 1805. T. LX. P. 340—346.

**) Dem Verf. scheint nicht bekannt zu seyn, was Klaproth über die wirkliche Existenz und die Natur desselben bekannt gemacht hat im N. allg. Journ. d. Chemie Bd. 1. S. 32—36. G.

***) S. Journal de Physique 1799. T. 49. P. 148. übersetzt in Scherer's Allgem. Journ. der Chemie Bd. 8. S. 367. 168. G.

den finden lassen, und ich kann hier eine Niere von geschmeidigem Eisen anführen, die unter den Auswürfen des verloschenen Vulkans von Graveneire gefunden worden, wovon ich ein Fragment, das ich aus Auvergne mitgebracht, besitze.

Da man anerkannt hat, daß jede Mineralsubstanz, die nicht durch Kunst hervorgebracht ist, in dem Minealsysteme aufgeführt werden müsse, was sie auch übrigens für einen Ursprung habe, so muß auch endlich das so lange bestrittene Gediegen-Eisen darin unwiderruflich seinen Platz finden. In den Diskussionen über diesen Gegenstand der Naturgeschichte findet man aber nicht, daß je gediegenen Eisens gedacht ist, das im Zustande von Stahl gefunden worden. Diese Entdeckung, die mich eben hier beschäfftigen soll, verdanken wir Hrn. Mossier, einem sehr mittheilenden und umgänglichen Manne und würdigen Freunde Saussure's, der mit großer Kenntniß und Unverdrossenheit den Boden von Auvergne untersucht hat. Auf einer vor einigen Jahren gemachten Reise bemerkte er bei Neri, in einem Orte, Labouiche genannt, im Depártement Allier, mit Verwunderung, daß die Einwohner Steinkohlen an einem Orte förderten, dessen Oberfläche mit Substanzen, die ihm vulkanisch zu seyn schienen, bedeckt war. Er richtete nun seine Aufmerksamkeit auf den Abraum der zur Förderung angelegten Schächte, und was er daselbst fand, ist jetzt eine der interessantesten Reihen seiner Sammlung. Er folgerte, daß diese Substanzen, wovon einige eine auffallende Aehnlichkeit mit vulkanischen Substanzen haben, durch eine Selbstentzündung der Steinkohle entstanden, die ohne Zweifel in einer Epoche erfolgte, die sich in der Nacht der Zeiten verliert *).

*) Ich enthalte mich, weiter in diesen Gegenstand einzugehen, da Hr. Mossier seine Beobachtungen selbst mitzutheilen

Physische Eigenschaften des natürl. Stahls. Sein spec. Gew. beträgt 7,4417, (das des künstlichen ist

---

Willens ist, und füge hier nur eine kurze Nachricht von den hauptsächlichsten Substanzen mit, die das Mineral, dessen Analyse ich mittheilen werde, begleiteten, und nach Mossier's Meinung durch dieselbe Veranlassung gebildet wurden.

Schieferthon (Argile schisteuse), in erhärtetem Zustande wie Backsteine; von aschgrauer Farbe, erdigem Bruch, mit Spuren von Pflanzenabdrücken, die seinen Ursprung andeuten.

a. in den Zustand von Tripel übergegangen, von ziegel- oder blutrother Farbe, aus mehr oder weniger dunkeln dünnen Lagen bestehend, leicht zersprengbar und zerreiblich.

b. Porcellanjaspis (Thermantide H.) mit Flecken und Streifen von verschiedenen Farben, vorzüglich schwärzlichgrau, bräunlichgrau, bläulichgrau, fleischroth; matt; unvollkommen muschlich; am Stahl Feuer gebend.

Erdschlacke (Scorie terreuse), gewissen porösen Laven ähnlich, bisweilen Stücke von unverändertem Schieferthon einhüllend.

Pseudovulkanische Lava (Lave pseudo-volcanique), welche die größte Aehnlichkeit mit den vulkanischen Schlacken, den Lapilli, hat, die man so häufig auf der Spitze vieler vulkanischen Pics in Auvergne und Velay antrifft.

Glasige pseudovulkanische Lava (Lave vitreuse pseudovolcanique, Obsidienne), schwarz, etwas durchscheinend an den Kanten, von Glasglanz, am Stahl Funken gebend:

a. weniger vollkommen verglaset, inwendig blasig, aber Funken gebend;

b. eine andere Varietät scheint aus an einander gelegten Polyëdern zu bestehen, die mit einer ocherartigen Haut überzogen, aber inwendig sehr glänzend schwarz sind; sie ist wie eine musivische Arbeit anzusehen.

Eine sehr dichte Substanz, von erdigem Bruch, bläulichgrauer Farbe, am Stahl Funken gebend; ein kleines Stückchen davon wirkte auf die Magnetnadel, nachdem es in der Flamme eines Lichts erhitzt worden. Im Innern enthält sie Kügelchen, die Schwefelkies zu seyn scheinen, und phosphorsaures Eisen, das theils blättrig, theils in kleinen deutlichen Krystallen, die Wände von Höhlungen in dieser Substanz überzieht. Der

nach Brisson 7,8404). Er nimmt magnetische Polarität an, und scheint sie lange zu behalten. Hr. Hauy selbst ist so geneigt gewesen, die Versuche zu Bestimmung dieser beiden Eigenschaften anzustellen. Er hat eine größere Härte, als der gehärtete Stahl, indem auch die besten Feilen ihn kaum angreifen können. Der Bruch ist wie beim künstlichen Stahl. Er scheint aber durch die Wirkung der Luft und Feuchtigkeit nicht so leicht oxydirt zu werden, denn ein Stück, das länger als zwei Monate durch in feuchtem Papier aufbewahrt worden, hatte nichts von seinem Glanz verloren. Er nimmt beim Schleifen eine sehr lebhafte Politur an und zeigt eine ausnehmende Dichtigkeit. Ein Tropfen Salpetersäure erzeugt auf seiner Oberfläche einen schwarzen Fleck. Seiner großen Härte ungeachtet läßt er sich kalt unter dem Hammer strecken.

Chemisches Verhalten. Ich fand mit Bedauern, daß sich zur Ausscheidung der Kohle nicht der von Vauquelin zur Analyse des Stahls ausgedachte Weg einschlagen lasse *), indem diese Substanz wegen ihrer ausnehmenden Härte sich nicht so fein feilen ließ, daß schwefelige Säure sie hätte angreifen können. Ich mußte daher andere Wege wählen.

1. Es wurden 500 Theile davon, in mehreren Stücken, mit Schwefelsäure, die mit 5 – 6 Theilen Wasser verdünnt war, übergossen, worauf auch sogleich die Auflösung eintrat, aber so langsam weiter ging, daß das nach 40 Tagen unaufgelöst Gebliebene noch 330 Theile wog, die das Ansehen von Graphit hatten, und wie

---

Kleinheit dieser Krystalle ungeachtet fand Hauy, daß es gerade aufgesetzte rhomboidalische Prismen seyen, mit zwei Flächen zugeschärft; ihre große Feinheit erlaubte nicht, ihre Winkel zu messen. Da die Substanz, welche diese Krystalle enthält, offenbar die Wirkungen der Hitze erlitten hat, so scheinen sie nicht auf nassem Wege gebildet zu seyn. G. St-M.

*) S. Annales de Chimie T. XXII. P. 9. G.

dieses, auf Papier abfärbten. Aber ich hatte bemerkt, daß das Gas, welches sich entwickelte, sehr merklich den Geruch des öligen Wasserstoffgas besaß, und daß demnach ein Theil des Kohlenstoffs auf diese Weise fortgeführt wurde.

2. Es wurden daher 240 Theile mit 500 Theilen Salpetersäure, die mit 4 Theilen Wasser verdünnt worden, übergossen; die Auflösung ging schnell, obschon in der Kälte, vor sich, und nach 24 Stunden war bloß ein schwarzes Pulver übrig, das beim Umrühren großen Theils in der Flüßigkeit schweben blieb, abgesondert 24 Theile wog, und etwas Bituminöses zu haben schien. Um etwa noch anhängendes Metall abzusondern, wurde es nach dem Zerreiben neuerdings einige Stunden mit Salpetersäure gekocht, worauf es ausgewaschen und getrocknet nur noch 10 Theile wog, die, ohne einen merklichen Rückstand zu lassen *), oder nach Schwefel zu riechen, verbrannten. Die Wiederholung dieses Versuchs mit andern Quantitäten unter denselben Vorsichtsregeln gab gleiche Resultate, und es läßt sich demnach auch die Salpetersäure mit Erfolg zur Absonderung der Kohle aus dem Eisen anwenden, wiewohl man vielleicht einwenden könnte, daß sie nicht in dem Zustande abgesondert werde, wie sie in dem Eisen vorhanden ist, sondern daß sie irgend eine Modification, vielleicht selbst Gewichtsvermehrung, durch Verbindung mit einem der Bestandtheile des zersetzten Wassers, erleidet.

Die beiden zusammengegossenen salpetersauren Auflösungen gaben mit Ammonium einen Niederschlag, der geglühet 330 Theile wog. Zur Prüfung auf vorhande-

*) Wie auch Hielm beobachtete (Hermbstädt's Samml. von Scheele's Schriften, II. 233.). Als Carbure de fer hätte wenigstens $\frac{1}{10}$ Eisen zurückbleiben sollen; vergl. oben Proust's Zweifel. Scheele hat indessen schon bestimmt gesagt: das Eisen sey zufällig, und das Reißblei eine Art mineralischer Kohle, deren Bestandtheile Luftsäure und Brennbares wären, (ebdbst. S. 232.) G.

nen Phosphor, der während der Auflösung gesäuert wäre, wurde in die von dem Niederschlage erhaltene Flüßigkeit Kalkwasser gegossen, das in der That einen leichten flockigen Niederschlag bewirkte. Um nun die Menge des Phosphors genau auszumitteln, wurde

3. eine in der Wärme bewirkte und filtrirte Auflösung von 250 Theilen des Minerals zur Trockne abgeraucht und stark geglühet. Der Rückstand, = 341 Theilen, wurde mit dem gleichen Gewicht, durch 3 Mahl so viel Wasser verdünnter Salpetersäure in gelinder Wärme einige Stunden digerirt, um das in Säuren leicht auflösliche phosphorsaure Eisen aufzulösen. Die abgegossene Säure war ungefärbt, das rothe Oxyd nicht merklich verändert; es wog nach abermahligem Glühen nur 323 Theile. Die saure Flüßigkeit ließ beim Abdampfen kaum etwas rothes Oxyd fallen, und hinterließ nach völligem Eintrocknen einen weißlichen Rückstand, der geglühet ziegelroth wurde und 18 Thl. wog, als so viel vorhin aufgelöst waren. Er war, bis auf weniges Eisenoxyd, in Salpetersäure wieder auflöslich.

4. Er wurde mit 4 Mahl so viel kaustischem Natron geglühet. Nach dem Auswaschen der geglüheten Masse blieben 10 Theile gehörig getrockneter Rückstand, der den oben erwähnten 323 zuzufügen ist. Die Lauge gab beim Verdunsten Krystalle von phosphorsaurem Natron. Man kann hiernach 8 Theile als das nahe kommende Verhältniß der aus 250 Theilen des stahlartigen Gediegen-Eisen gebildeten Phosphorsäure ansehen, welche ungefähr 3 Theile Phosphor für jene Menge geben.

Den mitgetheilten Resultaten zu Folge würden 100 ungefähr bestehen aus:

Kohlenstoff	4,3
Phosphor	1,2
Eisen	94,5 *).

*) Man kann diese Angabe in den oben angegebenen Resultaten nicht genau begründet finden. Nehmen wir mit Proust an,

Aus diesen Resultaten ergiebt sich zugleich eine unleugbare Aehnlichkeit zwischen der untersuchten Substanz und dem künstlichen Stahle, der nach Vauquelin's schönen Versuchen in 1000 Theilen 6,31 bis 7,89 Kohle enthält. Die chemische Analyse bestättigt also, was wir aus den physischen Eigenschaften dieser Substanz geurtheilt hatten. Wie groß indessen auch diese Aehnlichkeit seyn mag, so muß man doch bedenken, daß eine Substanz, die durch die bloße Berührung mit in Brand gerathenen Steinkohlen entstanden ist, nicht gänzlich mit

---

daß das metallische Eisen sich zum rothen Oxyd verhalte = 100 : 148, so würden die 330 rothes Oxyd (4.) 225 Eisen anzeigen. Diese + 3 Phosphor + 10,5 Kohle = 238,5 würden ein Deficit von 11,5 an den verwandten 250 geben. Der Fehler liegt hier darin, daß Godon nicht untersucht hat, ob bei der Behandlung des Rückstandes vom Eisen (2.) mit Salpetersäure letzterer so viel Eisen aufgenommen hatte, als ersterer an Gewicht noch verlor, oder ob hier vielleicht andere Stoffe gegenwärtig waren, die durch die Salpetersäure zersetzt wurden. Dies könnte der Fall gewesen seyn, da Vauquelin (S. oben) bemerkt hat, daß Oel mit diesem Rückstande verbunden bleibe, wovon auch das von Godon bemerkte Bituminöse herrühren mogte. Allerdings können hier, da es die Salpetersäure war, die zur Auflösung des Eisens angewandt wurde, andere Verhältnisse eintreten; und es wäre zu wünschen, daß man vergleichende Versuche über die Auflösung von Roheisen in Salz- oder Schwefelsäure und in verdünnter Salpetersäure (so daß oxydirtes Stickgas entwickelt würde, wie es in Godon's Versuche ohne Zweifel Statt gefunden haben wird, weil, wenn sich bloßes Salpetergas entwickelt hätte, wohl das Eisen zu stark oxydirt worden, und rothes Oxyd, mit dem Minimum von Säure vielleicht, niedergefallen wäre) anstellte. Vielleicht zeigten sich noch unbekannte Beziehungen zwischen dem Kohlenstoff und Stickstoff 2c. — Nähme man aber auf den erwähnten Umstand keine Rücksicht und setzte für jene Berechnung außer den 13,5 Kohle und Phosphor das Uebrige als Eisen, und von diesem die 330 Oxyd entstanden (mithin Proust's Angabe nicht als ganz richtig, vgl. Bucholz's Zweifel in d. Journ. oben S. 123.), so würde sich das Eisen zum rothen Oxyde verhalten = 100 : 140,5. G.

dem künstlichen Stahl übereinstimmen könne, der nach den verschiedenen Verfahrensarten bei der Bereitung verschiedener Modificationen fähig ist, und der seine vorzüglichste Eigenschaft der mechanischen Operation verdankt, der man das zum Cementiren bestimmte Eisen unterwirft.

4.

Gediegen-Eisen, in Schwefelmetallen eingesprengt gefunden;

von

L. Proust.

(aus einem Briefe an Delamétherie *).

Ich habe Gediegen-Eisen in Erzen aus Amerika gefunden, die drei bis vier Schwefelmetalle enthalten. Es ist darin in ganz kleinen Theilchen vorhanden, vor der Berührung der Luft geschützt. Ich pülverte diese Erze und zog sie dann mit dem Magnet aus. Ich hielt diese sehr anziehbaren Theilchen erst für schwarzes Oxyd: allein verdünnte Schwefelsäure löst sie mit Aufbrausen auf und man erhält reines Wasserstoffgas, das keinen Geruch hat und stark verpufft. Der Mörser mit seiner Keule, dessen ich mich zum Pülvern bediente, konnten das Eisen nicht hergegeben haben, denn das Erz ist sehr leicht zersprengbar: also Gediegen-Eisen, zweifeln Sie nicht daran.

*) Journal de Physique T. 61. (Vendem. 14.) P. 272.

16.

Thatsachen zur Geschichte des Kobalts und Nickels.

vom

Professor Proust.

Uebersetzt *) von A. F. Gehlen.

1.

Vom Kobalt.

Die Schwefel- und Salzsäure wirken darauf nicht anders, wie auf Eisen und Zink: es wird Wasserstoffgas gebildet, und wenn das Metall mit Schwefel verbunden war, so schwefelt sich auch das Wasserstoffgas.

Die Salpetersäure, so heftig auch ihre Wirkung auf dasselbe ist, oxydirt es doch nur zu demselben Grade; denn die Oxyde, die Hydrate, die Carbonate ꝛc., die man vermittelst der einen oder andern der genannten Säuren erhält, sind nicht von einander verschieden.

Das schwefelsaure und salpetersaure Kobalt lassen rosenrothe Züge auf dem Papier, welche durch Wärme nicht verändert werden. Anders ist es mit dem salzsau-

*) Journal de Physique T. LXIII, (Dcbr. 1806.) P. 422—449.

ren: die Züge von diesem werden beim Austrocknen blau; sobald aber auch nur etwas Nickel noch dabei ist, sind sie saladongrün, indem das salzsaure Nickel gelb ist.

Schwefelsaure Kobaltverbindungen.

Es giebt deren zwei, wovon die eine einfach, die andere durch irgend ein Neutralsalz, das Kali oder Ammonium zur Base hat, mehrfach zusammengesetzt ist.

Das einfach schwefelsaure Kobalt hat einen schwach stechenden, ein wenig bittern, Geschmack, wozu etwas Metallisches kommt, aber er ist nicht widrig, wie der der Kupfer- Silber- und Quecksilbersalze rc., und überhaupt sind die Metalle, welche die stärkste Anziehung zum Sauerstoff haben, zugleich die, deren Auflösungen den am wenigsten unangenehmen Geschmack besitzen.

Seine Krystalle, die immer nur eine geringe Größe haben, sind zusammengehäufte Abschnitte von nicht sehr regelmäßigen Octaedern. Sie sind von rein johannisbeerrother Farbe, durchsichtig und an der Luft unveränderlich. Ihre Auflösung krystallisirt schwer auf dem Boden des Abdampf-Gefäßes; sie ist weit geneigter an den Wänden desselben aufzusteigen und schneeähnliche Krusten zu geben, als zu krystallisiren.

Das einfach schwefelsaure Kobalt verliert durch Destillation 0,42 Wasser; es wird durch diesen Verlust rosenroth und undurchsichtig und ist dann wasserloses schwefelsaures Kobalt. Es kann in diesem Zustande eine ziemlich lange anhaltende Rothglühhitze aushalten, ohne zu schmelzen oder sich zu zersetzen, ausgenommen auf den Punkten, wo es die Retorte berührt. Hier zieht das Glas Oxyd an, schwillt auf und färbt sich lebhaft blau. Bloß von diesen Stellen entwickelt sich etwas Schwefelsäure, außerdem aber erleidet das Salz gar keine Zersetzung.

Seine Auflösung muß zum Krystallisiren sehr stark abgedampft seyn, und giebt, wie erwähnt, doch nur schwer regelmäßige Krystalle; sobald man aber schwefelsaures Kali zugesetzt hat, wird ihre Form deutlicher und sie werden größer: es sind rhomboidale Prismen, worunter man, wiewohl selten, mehr oder weniger verlängerte Stücke des rechtwinkligen Octaeders findet. Das schwefelsaure Kobalt ist nicht das einzige, welches mit dem schwefelsauren Kali eine Zusammensetzung bildet und dadurch modificirt wird: es findet dasselbe bei dem schwefelsauren Nickel, Zink, und ohne Zweifel bei vielen andern, Statt.

Dieses mit schwefelsaurem Kali zusammengetretene schwefelsaure Kobalt ist viel weniger auflöslich als das einfache Salz, es krystallisirt leichter und enthält weniger Krystallwasser: es giebt von lezterm nur 0,26. Es ist mir nicht bekannt, ob diese beide Salze sich in bestimmtem Verhältnisse verbinden.

Kohlensaures Kobalt.

Das einfach schwefelsaure Kobalt giebt durch Zersetzung mit kohlensaurem Kali 0,40 bis 0,42 kohlensaures Kobalt von schön rosenrother Farbe. Ein Ueberschuß von Kali löst viel davon auf; die Auflösung ist bräunlich-violet und wird schon durch bloßes Sieden oder durch Zusatz von vielem kalten Wasser zersetzt.

Oxyd auf der niedrigsten Oxydationsstufe.

100 Theile kohlensaures Kobalt lassen nach Abscheidung des Wassers und der Kohlensäure 0,60 bis 0,62 pulveriges Oxyd von schwach grünlicher hellgrauer Farbe zurück. Dieses Oxyd hat stets dieselben Eigenschaften, aus was für einer Säure es auch gefället worden seyn mag. Die Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure oxydiren demnach das Kobalt nicht in verschiedenem Grade.

Eben

Eben dieses Carbonat, wenn man es bei gelindem Feuer in einem bedeckten Tiegel erhitzt, entzündet sich, wenn man den Deckel abhebt, und geht augenblicklich aus dem Grauen ins Schwarze über. Das Oxyd erlangt dadurch eine sehr merkliche Gewichtszunahme und Eigenschaften, die man an dem in einer Retorte erhitzten nicht findet. Das kohlensaure Kobalt kommt hierin mit dem kohlensauren Manganes überein, das in demselben Falle auch aus dem Grauen ins Schwarze übergeht.

Um das graue Oxyd in seiner größten Reinheit zu erhalten, muß man die Retorten so viel möglich anfüllen, und ganz allmählig erhitzen, damit der Wasserdampf erst die atmosphärische Luft daraus verdränge. Wird das Carbonat in einer geräumigen Retorte erhitzt, so erhält man nur ein ungleiches Oxyd, das mit schwärzlichen Theilchen gemengt ist.

Die Salzsäure löst das graue Oxyd unter Wärmeerzeugung auf, ohne die mindeste Spur von oxydirtsalzsaurem Gas auszugeben, selbst wenn man das Gefäß erhitzt. Dasjenige hingegen, welches durch Verbrennen aus dem Grauen ins Schwarze überging, giebt dessen eine reichliche Menge, eben so dasjenige, welches in einer weiten Retorte geglühet worden, wiewohl weniger. Diese Erfolge zeigen hinlänglich, daß die Bereitung dieses Oxyduls mißlich ist; es ist damit, wie mit dem Manganesoxydul, welches auch keine oxydirte Salzsäure giebt, aber sogleich solche bildet, wenn dabei nicht die Vorsicht beobachtet worden, die vorhin für das Kobaltoxydul empfohlen wurde.

Das graue Oxyd löst sich mit Erhitzung in Salpetersäure auf, ohne Salpetergas. So muß es auch erfolgen, wenn die Säure das Kobalt in dem Grade oxydirt findet, der erforderlich ist, um damit zu salpetersaurem Kobalt zu werden. Dasselbe Resultat giebt das Manganesoxydul.

Man findet leicht, ob ein Theil des Oxydes zum Maximum der Oxydation gelangt ist, wenn man eine schwache Säure darauf gießt, welche nur das Oxydul auflöst und das Oxyd unberührt läßt. Thenard hat dies auch beobachtet: indem er dergleichen Oxyde mit Ammonium behandelte, fand er, daß der zum Maximum oxydirte Theil sich nicht auflösen wollte *).

Oxyd durch Fällung.

1. Man läßt tropfenweise salpetersaures Kobalt in siedendes Wasser fallen, das mit Kali geschärft ist: es bildet sich augenblicklich ein recht schön blauer Niederschlag, der aber bei fortwährendem Sieden sich bald verändert, heller von Farbe wird, sich dem Violetten nähert und darauf in Rosenroth übergeht. In diesem Zustande ist das Oxyd nicht mehr flockig, wie Anfangs, sondern es ist pulverig geworden und nimmt weniger Raum ein, als der blaue Niederschlag. Untersucht man ihn, so findet man, daß er ein reines Kobalthydrat ist.

2. Läßt man salpetersaures Kobalt tropfenweise in kaltes mit Kali geschärftes Wasser fallen, so bildet der blaue Niederschlag sich wie vorher, aber anstatt zu jenem rothen Hydrat zu werden, geht er in Grün über, ohne daß Aufgießen von frischem Wasser oder Berührung der Luft ihn dunkler machen; er behält jene Farbe auch auf dem Filter, wird trocken ohne sie einzubüßen, und nimmt während des Trocknens jene Halbdurchsichtigkeit an, die auch oft andere Oxyde zeigen.

3. Man lasse diesen grünen Niederschlag, während er noch frisch ist, in mit Kali geschärftem Wasser sieden: die Wärme macht ihn nicht wieder blau, bleicht ihn aber nach und nach, verlöscht das Grün und führt ihn in ein

*) N. allg. Journ. d. Chem. Bd. 4. S. 284. G.

helles rosenrothes oder röthliches Grau über, welches sich nicht weiter ändert.

Ist man nun auf die Umstände in diesen drei Operationen aufmerksam, so findet man, daß die Hitze, wie sie in der erstern Statt hat, nicht immer ein Hinderniß gegen die Bildung eines Hydrats ist (wie es z. B. beim Kupfer der Fall ist); daß in der zweiten und dritten weder das vorige Oxyd noch Hydrat entstehen, sondern neue Producte an ihre Stelle treten. Ueber die Natur dieser werden uns die folgenden Versuche aufklären.

Sammelt man den Niederschlag, während er blau ist, und übergießt ihn mit Essigsäure oder jeder andern sehr schwachen Säure, so löst er sich darin augenblicklich und ohne Rückstand auf; von dem grünen Niederschlage des zweiten Versuchs hingegen löst sich nur ein Theil auf, und was übrig bleibt, ist schwarzes Oxyd. Der dritte löst sich auch nur zum Theil auf und hinterläßt ebenfalls schwarzes Oxyd. Das blaue Oxyd giebt auch keine oxydirte Salzsäure, wogegen das grüne dies thut, wie Thenard bereits bemerkt hat *).

Es folgt hieraus, daß das blaue Oxyd den atmosphärischen Sauerstoff anziehe, den die kalten Flüßigkeiten gewöhnlich durch Compression zurückhalten, und daß es auf denselben wirke, wie das Eisenoxydul in dem Versuche, den Scheele ausdachte, um diese Luft in dem kalten Wasser darzuthun; ferner

daß das grüne Oxyd ein Gemenge von blauem und schwarzem ist: indessen ist hier doch etwas mehr, als ein bloßes Gemenge, denn Blau und Schwarz sind nicht im Stande, diese sich gleich bleibende Schattirung von Grasgrün zu geben, die dieses Oxyd von allen übrigen unter-

*) Scherer's Allgem. Journ. der Chem. Bd. 10. S. 422. fg.
G.

scheidet. Es ist daher möglich, daß hier eine Auflösung des schwarzen Oxydes in dem blauen, oder eine wirkliche Verbindung, vorhanden ist, und diese Verbindung zwischen zwei Oxyden wird gewiß eben so wenig den chemischen Grundsätzen entgegen seyn, als die bereits bekannten des Arsenik-, des Wolframoxydes rc. mit denen verschiedener andern Metalle. Es scheint selbst, daß sie sich einer wahren Sättigung unterwirft, denn wenn ihre Farbe bis zur Grünen gekommen ist, so geht diese nicht weiter, und weder neues Aufgießen von kaltem Wasser noch die Berührung der Luft können sie stärker oxydiren. Nun aber kann nur eine wahre Verbindung, in welcher gegenseitige Sättigung der Bestandtheile Statt findet, unter einer Farbe, welche der der Bestandtheile fremd ist, erscheinen und so die Wirkung der Luft dergestalt aufheben, daß sie das blaue Oxyd, welches ein Bestandtheil des grünen Niederschlags ist, nicht mehr auf die höchste Oxydationsstufe bringen kann. Soll dieser Niederschlag zur vollständigen Oxydation gelangen, so muß man ihn, wie Thenard gezeigt hat, in der Hitze trocknen, da er dann fast augenblicklich flohfarben und schwarz wird. Aber dies ist ein anderer Gesichtspunkt, aus welchem er selbst ihn mit Erfolg untersucht hat.

Der röthlichgraue Niederschlag des dritten Versuchs endlich ist ein Gemenge von Hydrat und schwarzem Oxyd; eine Säure löst das eine auf und scheidet das andere ab. So lange das Kobaltoxyd blau ist, ist es in dem Zustande, in welchem es leicht in Verbindung treten, und Hydrate, Carbonate, Muriate rc. bilden kann. Sobald aber ein Theil davon schwarz geworden oder mit Sauerstoff gesättigt ist, so ist es dessen nicht mehr fähig, es bleibt dann außer Verbindung, und von ihm rührt auch die dunkle Schattirung des Hydrats in dem erwähnten Niederschlage her.

2

Uebrigens erhält man jenen grünen Niederschlag nie unmittelbar aus irgend einer Auflösung; eben so kann er nicht die Base irgend einer Verbindung werden, so wie man nie das Oxyd und Oxydul von Eisen, Manganes, Quecksilber rc. sich vermischen und in der Art sich vereinigen sieht, gleichförmige Verbindungen mit den Säuren zu bilden. Ich muß anführen, daß die obigen Versuche sich bequem in einem Kolben über der Lampe anstellen lassen; dadurch vermeidet man den Zutritt der Kohlensäure, welche die Resultate abändern könnte.

Läßt man in eine sehr verdünnte Auflösung Ammonium fallen, so erhält man auch einen blauen Niederschlag, dessen Farbe sich selbst beim Sieden ziemlich lange hält; auch noch auf dem Filter bleibt sie einige Stunden blau, aber dann wird sie bald grün, und hört damit auf, etwas für die Mahlerei zu versprechen. Wäre es möglich, die blaue Schattirung dieses Oxydes beständig zu machen, so könnte man davon eine recht schöne Farbe erwarten. Ich vermuthe, daß dies gelingen mögte, indem man es mit einer Substanz verbände, die es, wie in der Smalte, fest machte und es in Stand setzte, der Wirkung der Luft zu widerstehen. Dies ist, wie ich erfahren, Thenard gelungen, und er hat ein eben so schönes Product erhalten, wie das Ultramarin *).

Ammonium und Kobaltoxyd.

Man kann verschiedene Auflösungen von Kobalt in Ammonium darstellen. Wir wollen sie kennen lehren.

Man thue etwas graues Kobaltoxydul in ein Fläschchen, fülle es mit Ammonium, und verstopfe es sogleich: die Flüßigkeit nimmt bald eine schwache Rosenfarbe an; aber dabei bleibt es nun, wie lange man auch das Fläschchen stehen lasse. Man sieht demnach, daß dies ein Oxyd

*) N. allg. Journ. d. Chem. Bd. 2. S. 506 fg. G.

ist, das sich nur schwer oder in geringer Menge in Ammonium auflöst.

Bleibt aber das Fläschchen offen, so färbt sich das Ammonium sehr schnell: die Flüßigkeit nimmt zuerst eine Acajoufarbe an, und stellt zuletzt eine sehr reiche und schön rothe Auflösung dar. Der folgende Versuch wird uns sehen lassen, was hier vorgeht.

Stellt man das Fläschchen auf den Boden eines Pokals, in den man fortwährend einen Strahl von Kohlensäure treten läßt, so sieht man die Auflösung und die Farbe in weniger denn 3 bis 4 Stunden ihre höchste Stufe erreichen. Sieht man quer durch das Fläschchen hindurch, so sieht man deutlich einen gefärbten Streifen von der Oberfläche des Ammonium herabsteigen, durch dasselbe, ohne sich damit zu mischen, hindurch treten, und sich auf dem Boden ansammeln. Dies rührt von dem kohlensauren Ammonium her, welches herabsteigt, weil es schwerer ist, und dessen Säule durch die Farbe, die ihm das Kobaltoxyd mittheilt, sichtbar wird. Wir wollen jetzt die Producte untersuchen. Bei dieser Auflösungsweise ist es offenbar, daß das Ammonium sich zuerst mit Kohlensäure verbinde; und die Flüßigkeit ist dann bloß eine Auflösung des Oxydes in kohlensaurem Ammonium; wenn aber die Kohlensäure noch immerfort vorhanden bleibt, so verbindet sich dann auch das Oxyd selbst damit, und die Flüßigkeit ist zuletzt eine Auflösung des metallischen Carbonats in kohlensaurem Ammonium. Und wirklich setzt sie, wenn man sie in einem damit vollgefüllten und verstopften Fläschchen aufbewahrt, eine Menge krystallinischer Körner ab, die sich nach dem Abwaschen wie kohlensaures Kobalt verhalten. Gießt man die Auflösung in Wasser, so setzt sie noch einen Theil davon ab, wie alle Auflösungen von Oxyden in Ammonium. Setzt man aber einige Tropfen Ammonium zu, damit ein Ueberschuß davon vorhanden sey, so trübt sie sich nicht mehr

mit Wasser, sondern ertheilt ihm bloß eine reiche johannisbeerrothe Farbe. Von dieser Beschaffenheit sind die ammonialischen Kobaltauflösungen, die wir in unsern Laboratorien haben, wofern man sie nicht zu bestimmten Absichten bereitet hatte. Das reine Ammonium kann, wie wir weiterhin sehen werden, das Oxyd auflösen, es löst aber dasselbe sehr viel geschwinder auf, wenn es sich in kohlensaurem Zustande befindet, oder wenn man ihm das Oxyd in kohlensaurem Zustande darbietet. So erhält man, wenn man kohlensaures Kobaltoxyd in Auflösung von kohlensaurem Ammonium schüttet, sehr bald eine gesättigte Auflösung, die eine reiche Farbe besitzt und mit allen Eigenschaften der vorhergehenden versehen ist.

Wenn man aber reines Ammonium auf kohlensaures Kobalt thut, so ist der Vorgang ganz anders. Letzteres zerfällt in zwei Theile: ein Theil tritt, den Verwandtschaften gemäß, seine Säure an das Ammonium ab, welches dadurch zu kohlensaurem wird, und jenes Oxyd setzt sich nun, seiner Säure beraubt, als Hydrat zu Boden; ein anderer Theil, oder der, welcher nichts von seiner Säure verloren hat, löst sich in dem nunmehr kohlensauren Ammonium auf. Das Resultat von allem diesen ist demnach, daß wir an die Stelle des Ammonium und kohlensauren Kobalts eine Auflösung von kohlensaurem Kobalt in kohlensaurem Ammonium und Kobalthydrat finden. Wir wollen dies jetzt durch die Analyse der Producte darthun:

1. Die Auflösung, zu welcher ursprünglich kaustisches Ammonium genommen wurde, braust jetzt mit Säuren stark auf: sie hat demnach den Character des Carbonats angenommen.

2. Der Niederschlag, den man auf dem Boden des des Fläschchens findet, ist jetzt nicht mehr, wie Anfangs, kohlensauer; er hat nicht mehr die Farbe eines solchen, sondern die davon sehr verschiedene des Hydrats, so wie

auch die Eigenschaften des letztern; denn nachdem es ausgewaschen worden, löst es sich ohne Aufbrausen in Säuren auf. Damit dieser Versuch gelinge, muß man eine größere Menge kohlensaures Kobalt anwenden, als das Ammonium auflösen kann, damit etwas zur Untersuchung übrig bleibe.

Die kohlensauren ammonialischen Kobaltauflösungen sind allgemein von der Art, daß das kohlensaure Ammonium entweder reines einfaches Oxyd aufgelöst hat, oder kohlensaures. In beiden Fällen färben diese Auflösungen das Wasser roth, ohne dadurch niedergeschlagen zu werden, sobald sie einen auch nur ganz geringen Ueberschuß von Ammonium haben. Was die Auflösung des reinen Oxydes in kohlensaurem Ammonium betrifft, deren wir nur ganz kurz gedacht haben, so wird es genug seyn, zu bemerken, daß frisches Oxyd oder Hydrat, mit einer Auflösung von kohlensaurem Ammonium übergossen, sogleich jene erstgenannte Art von Kobaltammonium geben. Ich gehe zu einer dritten über.

Das Kobalthydrat z. B., das in einem der vorigen Versuche sich abgesetzt hat, kann uns die Kenntniß dieser dritten Art von Auflösung verschaffen, welche Tassaert*) beobachtet hat, auf welche man aber im Allgemeinen bis jetzt am wenigsten aufmerksam gewesen ist.

Gleich nachdem man dieses Hydrat abgesondert und mit heißem Wasser ausgewaschen hat, thue man es in ein mit Ammonium gefülltes Glas, und verstopfe dieses. Das Ammonium löst es auf, und nach 24 Stunden findet es sich hinreichend damit beladen. Diese neue Auflösung, die zuerst immer eine Acajoufarbe hat, wird zuletzt schön roth, wie die vorigen, besitzt aber, wie man sehen wird, ganz verschiedene Eigenschaften. Man lasse einen Faden davon in siedendes Wasser laufen, und man sieht sogleich

---

*) Scherer's Allg. Journ. d. Chem. Bd. 3. S. 567. G.

den blauen Niederschlag oder das reine Oxyd erscheinen. Verfährt man eben so bei kaltem Wasser, so kommt der grüne Niederschlag, oder das zusammengesetzte Oxyd zum Vorschein.

Man erhält auch dieselbe Auflösung, wenn man in ein Glas mit Ammonium salpetersaures oder salzsaures Kobalt thut, mit der Vorsicht, daß man nicht so viel zusetzt, als zur Sättigung erforderlich ist; und diese Auflösung hat dieselben Eigenschaften, wie die vorige. So lange diese Auflösungen vor der Luft geschützt bleiben, behalten sie die Eigenschaft, den blauen und grünen Niederschlag zu geben; wenn sie aber derselben ausgesetzt sind, so bringt die zutretende Kohlensäure sie zuletzt in denselben Zustand, wie die vorerwähnten. Dies sind die drei Arten von Auflösungen, die das Kobaltoxydul geben kann. Wenn wir das Hydrat sich schneller im Ammonium auflösen sehen, als das graue Oxydul, so rührt dies daher, daß ersteres durch die Entziehung der Kohlensäure vermittelst des Ammoniums ein Volum und eine Zertheiltheit erlangt hat, die es der Wirkung des Ammoniums weit zugänglicher macht. Dasselbe gilt von dem frischen blauen Oxyd: das Ammonium löst es leicht auf, und die Auflösung, welche eine rothe Farbe hat, wird ebenfalls blau oder grün, nach den oben angeführten Umständen, gefället.

Destillation der ammonialischen Auflösungen.

Die Auflösungen des kohlensauren Kobaltammonium geben kohlensaures Ammonium und trüben sich, wenn die Destillation vorgerückt ist. Das ausgeschiedene Oxyd nimmt eine schmutzig grüne Farbe an, wird immer dunkler und zuletzt schwarz: es ist ein Gemenge von grauem und schwarzem Oxyde; auch lösen Säuren es zum Theil auf und lassen einen andern Theil zurück. Es folgt hier-

aus, daß ein Theil des Oxyduls seinen Zustand ändert und in Oxyd übergeht. Ich habe diese Destillation mehrmahls wiederholt und stets mit demselben Erfolge.

Aber auf welche Weise erfolgt diese höhere Oxydation? geschieht sie auf Kosten des Wassers, oder auf Kosten der in der Retorte enthaltenen Luft? Ich erzähle die Thatsachen und enthalte mich sie zu erklären, wo die Data dazu mangeln *).

Kobalthydrat.

Wirft man Krystalle von schwefelsaurem oder salpetersaurem Kobalt in ein Fläschchen mit Kalilauge, das augenblicklich verstopft wird, so zersetzen sie sich darin, und nehmen eine schön blaue Farbe an; diese geht aber so schnell ins Violette und hieraus ins Rosenrothe über, daß man, so zu sagen, das Oxyd und das Hydrat in einem Augenblick entstehen sehen kann.

Läßt man Tropfen der Auflösung in siedendes Kali fallen, so erscheint das blaue Oxyd auch, es geht aber so schnell in den Zustand des Hydrats über, daß man die Veränderung kaum beobachten kann. Setzt man das Sieden fort, so löst das Kali Oxyd auf und färbt sich schön blau. Diese Auflösung ist nur in so fern bleibend, als man sie in einem damit vollgefüllten Glase verstopft hält; bei Verdünnung mit Wasser aber setzt sie das Oxyd ab und behält nichts davon. Der Luft ausgesetzt, verändert sie sich auch; aber hier geschieht es, weil das Oxyd mehr Sauerstoff anzieht, zu schwarzem Oxyd wird und nun das Kali verläßt.

*) Ich werde über diesen Gegenstand, und andere zur Geschichte des Kobalts gehörige, dem Publikum ebenfalls Beobachtungen mittheilen, sobald die Lage der Dinge mir verstattet haben wird, meine Versuche zu beendigen. G.

Man lasse einige Tropfen von kohlensaurem Kobaltammonium in ein kleines Fläschchen mit sehr starker Kalilauge fallen: das blaue Oxyd erscheint auch hier, und das Kali färbt sich ebenfalls blau; es ist dieselbe Auflösung wie die vorige. Was das Ammonium und die Kohlensäure betrifft, so sind diese nun nicht mehr mit dem Kobalt in Verbindung.

Man erhitze kohlensaures Kobalt in Kalilauge: das blaue Oxyd erscheint Anfangs sehr voluminös, darauf folgt aber Violet, nachher Rosenroth, und dies verändert sich nicht weiter. Wie in den vorigen Fällen färbt sich das Kali blau.

Thut man von der Auflösung in eine sehr verdünnte und kalte Kalilauge, so entsteht, wie wir oben bereits erfahren haben, kein Hydrat, weil das Oxyd sich zertheilt, um andern Verwandtschaften zu gehorchen.

Das frische Hydrat löst sich kalt in kohlensaurem Kali auf, und färbt es schön roth: es befindet sich darin als Hydrat und nicht als Oxyd; denn letzteres hat mir nicht fähig geschienen sich darin aufzulösen, es muß dazu erst entweder in Hydrat oder in kohlensaures Oxyd verwandelt werden. Ich glaube nicht, daß das Hydrat dem kohlensauren Kali, bei der Auflösung in demselben, Kohlensäure entziehen könne, da dieses Alkali in der Verwandtschaft so ausschließend ist.

Das Kobalthydrat hat eine bräunliche (feuille morte) Rosenfarbe; es zeigt bei weiten nicht den Glanz des Carbonats. Säuren lösen es mit Wärme und ohne Aufbrausen auf, wogegen das Carbonat mit Aufbrausen und unter Kälte aufgenommen wird.

Das Hydrat wird durch Sieden nicht zersetzt, weder in reinem noch in alkalisirtem Wasser; es ist beständiger als das Kupferhydrat, weil es von einem Metall ist, dessen Verwandtschaften weit kräftiger sind. Es verliert

0,20 bis 0,21 Wasser in der Hitze und wird dann zu grauem Oxyd. Enthielte es Schwefelsäure, Salzsäure oder andere, so würden diese Spuren ihrer Gegenwart zurücklassen, worüber man die Artikel schwefelsaures rc. Kobalt in dieser Abhdl. nachsehen kann.

Es conservirt sich unter Wasser nicht gut, wenn das Glas nicht voll ist. Alle Theilchen, auf welche die Luft wirken kann, bräunen sich, werden flohfarben und setzen sich als schwarzes Oxyd auf den Wänden ab. Das trockne Hydrat hält sich besser, es zieht aber Kohlensäure aus der Luft an und wird dadurch zu Carbonat.

Wirft man Krystalle von schwefelsaurem Kobalt in ein mit Ammonium gefülltes Glas, das man augenblicklich verstopft, so entsteht auch ein dunkelblauer Niederschlag, man sieht ihn aber nicht, wie im Kali, in Violet und sodann in Rosenroth übergehen. Ich vermuthe dennoch, daß sich Hydrat bildet, daß es sich aber, so wie es entsteht, im Ammonium auflöst, so daß die ammonialische Auflösung ihre rothe Farbe wohl, so wie die sauren Auflösungen, vielmehr vom Hydrat als vom bloßen Oxyde haben könnte.

Wäre diese ammonialische Auflösung eine Auflösung des einfachen Oxydes, warum hätte sie dann nicht eine blaue Farbe, wie die obige kalische Auflösung? Das Kupfer zeigt uns einige Analogie, welche hieher zu ziehen ist. Das Kupferoxyd ist schwarz und sein Hydrat blau: bloß dies letztere scheint mir, wie ich anderswo gesagt habe, sich im Ammonium aufzulösen; daher die blaue Farbe, die dieses davon erhält. Das Kobalthydrat ist rosenroth; wenn die Auflösung in Ammonium es ebenfalls ist, so hat dies vielleicht einen ähnlichen Grund. Alles dieses ist übrigens bloße Muthmaßung: stellen wir Thatsachen zusammen, die einzigen Führer, deren wir uns bedienen dürfen, um in der Chemie weiter zu kommen.

Bestimmung des Sauerstoffgehalts in dem Oxydul.

Ich setzte in einem verschlossenen Tiegel 100 Theile graues Oxyd, das mit Oel getränkt und fingerhoch mit verkohltem Weitzen bedeckt worden, dem Feuer aus. Nach halbstündigem Essenfeuer erhielt ich eine Masse von Metallkörnern, die $83\frac{1}{2}$ Gran wog. Ein zweiter Versuch, der mit derselben Sorgfalt angestellt wurde, gab mir bis auf einen unbedeutenden Bruch dasselbe Resultat. Hieraus würde folgen, daß 100 Kobalt 19 bis $19\frac{1}{2}$ Sauerstoff aufnehmen, um sich zu oxydiren, und folglich die Base aller der uns bekannten Auflösungen desselben zu werden.

Da das Kobalt sehr anziehbar ist, so bedient man sich eines Magnetstabes, um die Kügelchen zu sammeln, die in der Kohle versteckt seyn können. Löst man das auf diese Weise reducirte Kobalt auf, so beträgt die wenige Kohle, die sich dabei absondert, noch nicht $\frac{1}{4}$ Gran, so daß ich glaube, man werde nicht weit von der Wahrheit entfernt seyn, wenn man 19 auf 100 für den Ausdruck der Oxydation des Kobaltoxyduls hält, (oder nahe 0,16).

Oxyd auf dem Maximum.

Die salpetersaure Kobaltauflösung erleidet durch Sieden gar keine Veränderung; concentrirt man sie aber, so setzen sich schwarze Rinden an den Wänden ab; wenn sie anfängt, Säure zu verlieren, zeigt sich Salpetergas, der Rückstand wird vollends trocken, und die Suroxydation ist in wenig Augenblicken beendigt; dieser Rückstand ist vollkommen schwarz. Zwei sorgfältig angestellte Versuche gaben mir 125 bis 126, woraus man schließen kann, daß das Maximum der Oxydation des Kobalts zwischen 25 und 26 auf 100 steht, (oder 100 Oxyd enthalten 20 bis 20,63 Sauerstoff).

Reibt man dies Oxyd fein, so wird es etwas heller, und gleicht einer Umbererde. Die Salpeter- und Schwefelsäure lösen es nicht anders als mit Aufbrausen auf; der Antheil Sauerstoff, der es zum Oxyde machte, scheidet sich ab, und die Auflösungen enthalten dann bloß Oxydul. Mit Salzsäure giebt es eine reichliche Menge oxydirtsalzsaures Gas und bildet gewöhnliches Kobaltmuriat.

Bewahrt man es unter oxydirter Salzsäure auf, so nimmt es ihr nichts von ihrem Geruch, und löst sich nicht darin auf, welches hinlänglich beweist, daß die Salpetersäure das schwarze Oxyd wirklich zum Maximum der Oxydation gebracht hat.

Kalilauge, über diesem Oxyde erhitzt, löst nichts davon auf, eben so wenig das Ammonium; thut man aber ein Stückchen Zinn hinzu, so entsteht Auflösung mit ihrer rothen Farbe.

Erhitzt man es mit etwas Borax in einer unten zugeschmolzenen Glasröhre, so färbt es denselben eben so schnell blau, als es das graue thun würde.

Durch halbstündiges Glühen in einem bedeckten Tiegel wird das schwarze Oxyd wieder zu grauem Oxydul. Es giebt nun kein oxydirtsalzsaures Gas mehr mit Salzsäure. Bei einer geringen Temperaturerhöhung gelangt also das graue Oxydul leicht zu der höchsten Oxydationsstufe, und zwar unter den Erscheinungen einer wahren Verbrennung; in einer noch höhern Temperatur aber verliert es den Antheil Sauerstoff wieder, der es auf das Maximum versetzte.

Mengt man Carbonat oder graues Oxydul mit Boraxglas, und erhitzt es nachher auf einem Porcellainscherben, so geht es ins Maximum über und färbt es schwarz. Dieses schwarze Oxyd ist es, dessen man sich in Verbindung mit Manganesoxyd in der Emailmahlerei bedient, um die Chinesische Tusche und ihre Schattirungen nach-

zuahmen. Damit das schwarze Oxyd eine blaue Farbe geben könne, muß es vorher in hoher Temperatur in einem Glasflusse aufgelöst worden seyn. Durch diese Auflösung wird es zum Minimum zurückgebracht und dadurch fähig blau zu färben, die wahre Farbe des Oxyduls, wie Thenard richtig geurtheilt hat.

Ich habe an einem andern Orte gesagt, daß man erwarten dürfte, das schwarze Oxyd in den Kobalterzen zu entdecken. Ich habe seitdem solche zu untersuchen Gelegenheit gehabt, in welchen ich es fand: sie verhalten sich zu der Salzsäure, wie der Braunstein; es sind diejenigen, die man schwarzen Erdkobalt (mine vitreuse ou mine noire) nennt. Wilhelm Thalacker, Sammler für unser Kabinet in Madrid, und ich fanden das schwarze Oxyd zu Pavias, eine Tagreise von Valencia. Es ist ziemlich rein; nur schade, daß es nicht in größerer Menge vorkam.

Oxydirte Salzsäure, die man auf das Carbonat, das Hydrat oder das graue Oxyd gießt, bringt sie gleich zum Maximum. Thut man Schwefel- oder Salpetersäure zu dem auf diese Weise geschwärzten Oxyde, so lösen sie es nicht auf; salpetrige und schwefelige Säure hingegen thun dieses sogleich. Diese Resultate sind in Hinsicht auf die Theorie vollkommen mit denen übereinstimmend, die Berthollet uns beim Manganesoxydul kennen lehrte, wenn es denselben Umständen ausgesetzt wird.

Es folgt aus diesen Thatsachen, daß allein das Oxydul in den Säuren, und wahrscheinlich auch in den Glasflüssen, auflöslich ist, und daß das Oxyd nur dann darin auflöslich wird, wenn es durch irgend eine Ursache zum Minimum herabgebracht wird;

daß es keinen schwefelsauren, salpetersauren, salzsauren ꝛc. Kobalt gebe, als welche dasselbe als Oxydul enthalten. Die Erscheinungen, welche die Destillation des salpetersauren Manganes begleiten, stimmen genau

mit denen, die das salpetersaure Kobalt zeigt: auch bei jenem entstehen die Rinden, das Salpetergas, und es bleibt vollkommenes schwarzes Oxyd zurück.

Salzsaures Kobalt.

Das graue Oxydul, in eine Säure von 15° geschüttet, löst sich darin mit starker Wärme auf, aber ohne eine Spur von oxydirter Salzsäure. Die Auflösung ist, sowohl kalt als warm, dunkelblau; sie krystallisirt leicht, und die Krystalle daraus sind ebenfalls blau: dies ist das wasserleere Muriat. Wenn es aber Feuchtigkeit anzieht, so geht die Farbe der Krystalle, ohne daß sie ihre Form verändern, in die rothe über, und es ist nun ein gewässertes Muriat.

Wirft man die blauen Krystalle in concentrirte Schwefelsäure, so entsteht ein Sieden, die Salzsäure entweicht und es setzt sich schwefelsaures Kobalt als rosenrothes Pulver ab.

Gießt man Salzsäure von gleicher Stärke auf schwarzes Oxyd, so löst sie dasselbe lebhaft auf: es entwickelt sich unter starkem Aufbrausen viel oxydirtsalzsaures Gas. So lange die Auflösung noch nach letzterm riecht, ist sie schön grün; in dem Maße, wie das Gas sich zerstreuet, wird sie blau; aber eine kleine Menge hinzugeschüttetes schwarzes Oxyd stellt die Farbe wieder her, weil es wiederum jenes Gas erzeugt.

Nachdem diese Auflösung blau geworden, krystallisirt sie von selbst, und die Krystalle sind ebenfalls blau; thut man aber Wasser zu, so wird das Oxyd, welches die Base derselben ist, zu Hydrat, und das Muriat geht ins Rothe über. Dieses Salz kann demnach, wie viele andere, auf zweierlei Weise bestehen: erstlich gewässert und dann wasserleer.

Destil-

Destillation des salzsauren Kobalts.

Wird es in einer beschlagenen Retorte der Rothglühhitze ausgesetzt, so zersetzt es sich bloß an den Stellen, wo es das Glas berührt; die dann erscheinenden Producte sind seiner Natur gemäß: gasförmige Salzsäure, mit oxydirter Salzsäure gemengt, ist deutlich durch den Geruch zu erkennen, und das Glas färbt sich blau. Dasjenige Muriat, das sich außer der Berührung mit dem Glase befindet, kommt in Fluß und es sublimirt sich allmählig ein leinblütfarbener Schnee, der so voluminös ist, daß er zuletzt den ganzen Raum der Retorte ausfüllt. Aber diese Blumen haben etwas besonderes, sie haben eine Verdichtung erlitten, die sie im Wasser wenigstens an 12 Stunden unauflöslich macht. Endlich geben sie der Wirkung desselben nach, lösen sich darin auf und werden wieder zu rothem Muriat. Das salzsaure Kobalt schmilzt also in der Rothglühehitze und sublimirt sich, ohne sich zu zersetzen *).

Das salzsaure Manganes ist eben so widerspenstig. Es schmilzt beim Rothglühen, giebt etwas salzsauren Dunst, bleibt ruhig, ohne weiter eine Zersetzung zu erleiden, sublimirt sich aber nicht. Es stellt nachher eine etwas schmutzig rosenrothe blättrige Masse dar, von salzigem, gar nicht unangenehmen, Geschmack.

Arsenig- und Arsensaures **) Kobalt.

Dies sind zwei Vererzungen, welche die Natur uns darbeut, und die man durch Kunst leicht nachahmt. Sie haben so sehr dieselbe Rosenfarbe, dasselbe Ansehen, daß

*) Vergl. Bucholz's Beiträge zur Erweiterung und Berichtigung der Chemie, Hft. 1. G.

**) Dürfte man nicht, wenigstens für die Verbindungen, das Arsenik um eine Sylbe verkürzen, und Arsen daraus machen? sonst müßte man arsenikige Säure sagen. Ich werde beide unter-

es, wie ich glaube, den Mineralogen schwer seyn wird, sie ohne chemische Proben zu erkennen.

Thut man zu einer sehr verdünnten Auflösung von arsenigsaurem Kali in Wasser eine Säure, so erfolgt keine Fällung, weil das Oxyd aufgelöst bleibt, wenn es sich auch nicht mit dem Neutralsalz verbinden sollte.

Gießt man aber, statt einer Säure, eine gut verdünnte Kobaltauflösung hinein, so erhält man einen Niederschlag, der aus den beiden Oxyden besteht.

Wäre nur keine wirkliche Anziehung zwischen den beiden Oxyden vorhanden, so würde ohne Zweifel das Arsenoxyd in der Flüßigkeit aufgelöst bleiben, und das Kobaltoxyd würde sich, wie gewöhnlich, mit blauer Farbe fällen. Aber anstatt des Blau zeigt sich eine neue Farbe, ein festes Rosenroth, welches man durch kein Waschen in Blau überführen kann. Man muß demnach schließen, daß hier eine Verbindung eingetreten sey, welche die Auflöslichkeit des einen aufhebt und das andere unter einer neuen Farbe versteckt.

Das arsenigsaure Kobalt behält seine Farbe im Trocknen; einige Theilchen nehmen aber eine Art von hornartiger Durchsichtigkeit an, die auch das arsensaure Kobalt zeigt.

Kennzeichen des arsenigsauren Kobalts.

1. Erhitzt man einige Gran davon in einer, an einem Ende zugeschmolzenen, Glasröhre, so entsteht Aufblähen, es sublimirt sich weißes Oxyd, und das vom Glase angezogene Kobaltoxyd färbt dieses blau.

2. Die Salpetersäure löst es auf, und es entwickelt sich Salpetergas.

---

dessen so gebrauchen. Die Franzosen, was freilich in dergleichen Dingen sonst eben kein Gewicht hat, haben es in ihrer Nomenclatur auf gleiche Weise gemacht, sonst hätten sie arséniciqus und arsénicieux sagen müssen. G.

3. Aus der Auflösung desselben in Salzsäure schlägt Schwefelwasserstoff sogleich alles Arsenik als Operment nieder, und in der Auflösung befindet sich jetzt bloß noch Kobalt.

4. Kalilauge, die man über dem arsenigsauren Kobalt erhitzt, entzieht ihm die arsenige Säure, und macht das blaue Oxyd frei, wovon sich ein Theil im Kali auflöst und es blau färbt. Verdünnt man die Flüßigkeit mit Wasser, so setzt sich dieses Oxyd ab, und sie enthält dann bloß arsenigsaures Kali.

Arsensaures Kobalt.

Man erhält es, wenn eine Kobaltauflösung, statt mit arsenigsaurem Kali, mit arsensaurem gefället wird, oder wenn man eine Kobaltauflösung mit Arsensäure versetzt und dann vorsichtig mit Kali fället. Getrocknet unterscheidet es sich äußerlich nicht vom arsenigsauren Kobalt; folgende sind die chemischen

Kennzeichen des arsensauren Kobalts.

1. In einer Röhre der Rothglühehitze ausgesetzt, hält es dieselbe lange aus, ohne etwas mehr, als Wasser zu verlieren, noch das mindeste Zeichen von Schmelzung zu geben. Es geht bloß aus dem Rosenrothen ins Violette über, hängt sich aber nicht an das Glas.

2. Salpetersäure löst es auf, ohne daß sich, selbst bei angewandter Wärme, Salpetergas entwickele.

3. Das geschwefelwasserstoffte Wasser trübt seine Auflösung in Salzsäure erst länger denn zwei Stunden nachher, welches daher kommt, daß die Arsensäure der desoxydirenden Wirkung dieses Reagens nur sehr langsam weicht.

4. Kaustisches Kali bewirkt dieselben Erscheinungen, wie beim arsenigsauren Kobalt, nur enthält die Lauge nachher arsensaures Kali.

Durch Anwendung dieser Mittel auf die rosenrothen Efflorescenzen derjenigen Stufen, die ich zu untersuchen Gelegenheit nehmen konnte, fand ich, daß sie wirklich aus arsensaurem Kobalt bestanden. Arsenigsaures fand ich nur im Innern einiger, welche die freiwillige Oxydation noch nicht gänzlich durchdrungen hatte; ich mögte indessen nicht wagen, zu behaupten, daß diese Stufen, die ich mit verdünnter Salzsäure behandelte, nicht vielleicht noch einige Ueberbleibsel von regulinischem Arsenik enthielten, die mich getäuscht haben könnten.

Es entsteht hier eine Frage, deren Auflösung für die Geschichte des Arseniks nicht anders als interessant seyn kann: ob sich nämlich der weiße Arsenik bloß in der Eigenschaft eines Oxydes, oder als arsenige Säure mit andern Oxyden verbinde? Man würde hier ohne Zweifel erst untersuchen müssen, ob aus der Vereinigung desselben mit den Alkalien regelmäßige krystallisirbare Verbindungen mit bestimmten Verhältnißmengen rc. entstehen, oder ob es nicht, wie so viele andere eine bloße Auflösung eines Oxydes in einem Alkali ist. Ist diese Vereinigung wirklich eine Verbindung in dem Sinne, den wir mit diesem Ausdruck verbinden, so würde der Name arsenige Säure, den Fourcroy dem weißen Arsenik gab, begründeter, denn je, seyn.

Einige Beobachtungen über andere arsen- und arsenigsaure Verbindungen.

Wir kennen bereits das arsenigsaure und arsensaure Kupfer. Zu dem erstern hat Scheele eine Vorschrift gegeben, und es wegen seiner schönen apfelgrünen Farbe zur Mahlerei vorgeschlagen; das letztere ist sehr hell bläulichgrün.

Erhitzt man ersteres in einer Glasröhre, so giebt es Wasser, weißes Oxyd, und das schwarze Kupferoxyd giebt dem Glase eine blutrothe Farbe.

Das letztere verliert seinen Wassergehalt, wird in der Rothglühhitze weich, schmilzt aber nicht, erhält eine olivengrüne Farbe, und greift das Glas nicht an.

Erhitzt man das arsenigsaure Kupfer in einem Platinlöffel, so daß man die Flamme von unten darauf leitet, verliert es sogleich seine arsenige Säure, und das schwarze Kupferoxyd bleibt allein zurück.

Das arsensaure Kupfer, wenn man vorsichtig die blaue Flamme von oben darauf richtet, läßt sich erweichen, rothglühen und vollständig schmelzen zu einem grünlichen Kügelchen, ohne eine Veränderung zu erleiden.

Indem man die verschiedenen bis jetzt bekannten Arten von Olivenerz diesen Proben aussetzt, werden künftig die arsenigsauren von den arsensauren leicht unterschieden werden können.

Arsenigsaures und arsensaures Eisen.

Das arsenigsaure Eisen, das man aus salpetersaurem Eisen, welches seine Base im Zustande des rothen Oxydes enthält, fället, ist ein gelbes Pulver, das dem Ocher sehr ähnlich ist. Durch Erhitzen in einer Röhre wird es schon in gelinder Wärme zersetzt. Es entläßt das Wasser und die arsenige Säure unter Aufschwellen, und zum Rückstande bleibt bloß eine schwarze schwammige Schlacke, die gepülvert roth ist.

Das arsensaure Eisen, dessen Base zum Maximum oxydirt ist, verliert durch Erhitzen in einer Röhre bloß Wasser. Zum Glühen gebracht wird es olivengrün und bleibt weiter unverändert.

Das natürliche arsensaure Eisen ist grünlich weiß, und bleibt beim Rothglühen in der Röhre unveränderlich. Von dieser Art ist das von Mancha, von Viana in Galicien, und anderes, das aus Chili gebracht worden, die mir von der freiwilligen Oxydation der Arsenikkiese herzustammen scheinen.

Das künstliche arsensaure Eisen, dessen Base zum Maximum oxydirt ist, hat eine weiße, etwas gelbliche Farbe; das hingegen, worin sie es nur zum Minimum ist, eine olivengrüne. Die natürlichen muß ich in Hinsicht des Zustandes ihrer Base nach untersuchen.

Geschwefelwasserstofftes Kobaltoxyd. — Schwefelkobalt.

Das Carbonat, das Hydrat, das graue Oxyd entziehen dem Wasser den Schwefelwasserstoff, und werden zu geschwefelwasserstofftem Oxyde. Eben so zersetzen sie die schwefelwasserstofften Alkalien. Das Ammonium ist nicht fähig, das geschwefelwasserstoffte Oxyd aufzulösen; der Hitze ausgesetzt, giebt es viel Wasser und schwefelige Säure, wonach man glauben muß, daß das Metall in dieser Verbindung seinen Sauerstoff behielt. Was zurückbleibt, ist Schwefelkobalt.

Erhitzt man die Oxyde mit Schwefel, so werden sie zu Schwefelkobalt.

Kobalt, das man mit Schwefel erhitzt, nimmt davon 40 auf 100 (also 0,285) auf. Dies ist das Resultat von drei Versuchen. Indessen habe ich doch noch einige Zweifel über dieses Verhältniß. Ich unternahm diese Schwefelung in einer Retorte, indem ich Schwefelstückchen auf das dunkel glühende Metall warf. Ihre Vereinigung erfolgt nicht, ohne die Erscheinung jener Entzündung zu geben, welche die Alten bei der Schwefelung der Metalle bemerkt hatten, und die seitdem die Aufmerksamkeit der Neuern beschäfftigt hat. Die dabei entstehende Hitze ist stark genug, um das Schwefelmetall zum Theil zum Fluß zu bringen und zu Körnern zu schmelzen.

Ich habe einen Theil davon mit Borax, und, um den geschwefelten Zustand zu behaupten, etwas Kohle und Gyps nochmahls in der Esse geschmolzen. Ich erhielt einen grauen, blätterigen, spröden Regulus zurück,

der nichts Merkwürdiges darbietet, und den die Säuren unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas leicht auflösen.

2.

Vom Nickel.

Salpetersaures Nickel.

Hundert Theile Metall, die in Salpetersäure aufgelöst und bis zur vollkommenen Zersetzung destillirt worden, lassen 125 bis 126 eines grünlichgrauen Oxydes zurück. Diese Verhältnißmenge des Sauerstoffs, die, wie wir gesehen haben, das Kobalt zum Maximum bringt, ist beim Nickel nur das Minimum; auch zeigt sich bei der Zersetzung des salpetersauren Nickels keine der Erscheinungen, welche die des salpetersauren Kobalts und Manganes begleiten, oder, mit andern Worten, das Nickel zieht den Sauerstoff nicht so stark an, um sich, wie letztere, auf Kosten der Salpetersäure auf die höchste Oxydationsstufe zu erheben.

Löst man dieses Oxyd in frischer Säure auf und destillirt abermahls, so nimmt es nicht an Gewicht zu. Die Salpetersäure kann demnach das Nickel nur auf Eine Weise oxydiren, während sie das Kobalt durch Abänderung der Temperatur auf beide Oxydationsstufen bringen kann.

Um zu erkennen, ob das Nickeloxyd vielleicht Kobaltoxyd enthält, muß man es in Salzsäure auflösen und erhitzen. War es rein, so giebt es keine Spur von oxydirter Salzsäure, was gegentheils der Fall ist, wenn es auch noch so wenig enthält. Der Grund davon ist der, daß das Kobalt, wenn es mit Salpetersäure destillirt wird, auf die höchste Oxydationsstufe, und also in einen Zustand gelangt, in welchem es oxydirte Salzsäure zu geben

fähig ist. Außerdem wird die Schattirung des Nickeloxydes in dem Maße dunkler, als die darin befindliche Menge des Kobaltoxydes größer ist, weil letzteres eine vollkommen schwarze Farbe hat.

Das graue Oxyd, oder das Nickeloxydul, löst sich in allen Säuren auf und giebt Auflösungen, die von denen, welche das Metall mit denselben Säuren geben könnte, nicht verschieden sind.

Salpetersäuerliches Nickel.

Ich habe vom salpetersauren Kupfer bekannt gemacht, daß man durch Destillation desselben bis zu einem gewissen Punkt krystallinische Rinden erzeuge, auf welche das Wasser keine Wirkung hat. Das salpetersaure Nickel giebt, wenn es bis zu dem ungefähr gleichen Grade destillirt wird, ebenfalls ein Product dieser Art. Es ist ein grünes Salzpulver, das vom Wasser nicht aufgelöst, aber durch angewandte Hitze oder Schwefelsäure zersetzt wird, welche Salpetersäure daraus abscheiden. 100 Theile Nickel gaben 142 jener Verbindung; da nun eben so viel 125 Oxyd geben, so wurden mit diesem Oxyde ungefähr 17 Theile Säure verbunden.

Diese Thatsachen führen uns auf eine Bemerkung, die auf die Ausziehung des Nickels aus den Erzen Bezug hat. Spart man z. B. das Kali bei der Fällung aus seinen Auflösungen, z. B. der schwefelsauren, so ist zu befürchten, daß der Niederschlag einen Theil schwefelsäuerliches Nickel enthalte. Calcinirt man diesen Niederschlag dann, um ihn nachher mit Kohle zu reduciren, so kann sich während des Schmelzens Schwefel erzeugen, wodurch Schwefelnickel entstände, der das Metall verunreinigen würde, wie mir dies einmahl begegnet ist. Man muß sich daher zuvörderst von der Reinheit der Niederschläge überzeugen, indem man sie mit Wasser sieden läßt, das mit Kali geschärft worden.

100 Theile möglichst trockenes salpetersaures Nickel gaben durch Destillation 20 Theile Wasser, 25 graues Oxyd: und so kommen 55 für die Säure. Indessen sind diese Verhältnißmengen nicht genau, indem die ersten Portionen der Säure mit den letzten des Krystallisationswassers zusammenfallen.

Salzsaures Nickel.

Es giebt eine Krystallisation von schöner ziemlich dunkler apfelgrüner Farbe; sie ist stets körnig und zusammengehäuft, wie Blumenkohl und zieht stark die Feuchtigkeit an.

Beim Sieden und Eindicken desselben wird seine Farbe nicht verändert, wie dieses beim salzsauren Kobalt erfolgt. Züge damit auf Papier sind getrocknet gelb: davon rührt die grüne Farbe der mit salzsaurem Kobalt gemachten her.

Das salzsaure Nickel verliert durch die Destillation 0,55 Wasser. Der Rückstand, oder das wasserleere Muriat ist eine Masse von ochergelber Farbe, die aber, wenn man sie der Luft ausgesetzt läßt, die Feuchtigkeit anzieht und dadurch wieder grün und zu gewässertem Muriat wird.

Setzt man das gelbe oder wasserleere Muriat der Glühehitze aus, so erhält man mit denen vom salzsauren Kobalt fast übereinstimmende Resultate: es entwickeln sich von den Theilen, wo es das Glas berührt, Dämpfe von gemeiner und oxydirter Salzsäure; das Salz schmilzt nicht, aber die Retorte füllt sich mit sehr leichten perlenmutterglänzenden Blumen, deren Farbe sich etwas ins Goldgelbe fallend, dem hell Hyacinthrothen nähert. Es dauert wohl zwei Tage, ehe diese Blumen wieder Feuchtigkeit anziehen und ihre grüne Farbe zurückerhalten, so daß ich Anfangs glaubte, mit einem Nickeloxyde zu thun zu haben. Salzsäure löst sie schwer auf, selbst in der

Wärme; sie schwimmen lange Zeit auf derselben, wie ein Oel, zuletzt lösen sie sich darin auf *).

Das salzsaure Nickel widersteht demnach eben so stark der Zersetzung, als das salzsaure Kobalt, Manganes, Eisen rc.

100 Theile salzsaures Nickel gaben durch kohlensaures Kali 61 bis 62 kohlensauren Niederschlag, wonach, wie wir bald sehen werden, 33 bis 34 Theile Oxyd darin befindlich seyn müssen.

Schwefelsaures Nickel.

Es giebt dessen zweierlei, wovon das eine einfach, das andere mit Kali verbunden ist. Das erstere krystallisirt in sechsseitigen, ungleichseitigen Prismen, die sich in eine unregelmäßige Pyramide endigen; das zweite in Rhomben, von gleicher Größe wie das schwefelsaure Kobalt.

Das rein schwefelsaure Nickel verliert 0,46 Wasser; sein Rückstand von 0,54 ist hellgelb, wird aber in dem Augenblick, da man ihn behaucht oder auf ein feuchtes Papier schüttet, wieder grün. In einer beschlagenen Retorte zum Glühen gebracht, kommt es auch in einer Stunde noch nicht zum Fluß; es giebt indessen Schwefelsäure aus, und ein Theil davon wird dadurch zu schwefelsäuerlichem Nickel, das als ein grünes Pulver zurückbleibt, wenn man den Rückstand mit Wasser übergießt, welches dagegen das unzersetzte schwefelsaure Nickel auflöst.

100 Theile dieses schwefelsauren Nickels gaben 64 eines sammtartigen kohlensauren Niederschlags von hellgrüner Farbe.

---

*) Vergl. Bucholz im N. allg. Journ. der Chem. Bd. 2. S. 296—301. G.

Das schwefelsaure Kali-Nickel verliert 0,24 Wasser. Der Rückstand ist ebenfalls ein gelbes Pulver, das durch Feuchtigkeit wieder grün wird. Das Nickel giebt also, wie viele andere Metalle, gewässerte und wasserleere Salze.

Dieses Salz giebt, da das schwefelsaure Nickel darin mit schwefelsaurem Kali verbunden ist, nur 27 bis 28 Theile kohlensauren Niederschlag auf 100.

Sowohl das rein schwefelsaure Nickel als das schwefelsaure Kali-Nickel verwittern weder, noch ziehen sie Feuchtigkeit aus der Luft an; sie sind durchsichtig und glänzend, von der schönsten Smaragdfarbe. Wenn sie noch Kobalt enthalten, ist ihre Farbe weniger schön, wegen des beigemischten Roth, welches sie dunkler macht. Ich weiß noch nicht, ob das schwefelsaure Kali-Nickel einem bestimmten Mengenverhältniß unterworfen ist; ich glaube es aber, denn ich habe nie bemerkt, daß die Farbe desselben eine ungleiche Stärke gehabt hätte, welches doch hätte eintreten müssen, wenn die beiden schwefelsauren Verbindungen sich in jedem Verhältnisse verbänden.

Da das schwefelsaure Kali-Kobalt leichter auflöslich und weniger krystallisirbar ist als das schwefelsaure Kali-Nickel, so beruhet hierauf das Verfahren, sie von einander zu scheiden. Man gelangt dazu durch wiederholtes Krystallisiren. Dieses Mittel ist vielleicht langweilig, aber es ist sicher, leicht, und giebt mehr als andere einen reichlichen Ertrag.

Das Eisen, Arsenik, Kupfer, Wismuth sind die vier Metalle, die am gewöhnlichsten die Nickel- und Kobalterze verunreinigen. Ihre Abscheidung ist demnach der Gegenstand der Arbeit; diese ist aber nicht so schwierig, wie man bis jetzt geglaubt hat.

Man habe, z. B., eine reichliche Menge Auflösung von einem jener Erze, die zuerst geröstet und dann mit Rückstand von der Schwefelätherbereitung ausgezogen

worden: wir wollen mit dem Eisen anfangen. Erstlich wird es selten eintreten, daß es nicht bei dem Ausziehen mit Schwefelsäure zuletzt zum Maximum der Oxydation gelangte; um so mehr, da es schon durch das Calciniren des Erzes in diesen Zustand versetzt werden mußte, und in diesem Zustande wird es, wie man weiß, von den Säuren schwächer angezogen, wie jedes andere Oxyd. Man thut daher in Absätzen Kali hinzu: dieses fället das Eisen mit gelblichweißer Farbe, oder mit Arsensäure verbunden, welches man absondert und dieses so lange wiederholt, bis die Probe mit Ammonium oder mit blausaurem Kali kein Eisen mehr anzeigt.

Nachdem das Eisen entfernt ist, hat man sich nur noch des Kupfers zu entledigen, welches sich gewöhnlich nur in kleiner Menge darin findet, und des Arseniks, das, sowohl als Oxyd wie als Säure, reichlich vorhanden ist. Das Wismuth, wenn welches vorhanden ist, wird mit ihnen zugleich niederfallen. Alles dies ist das Geschäft einer einzigen Operation: man läßt nämlich längere oder kürzere Zeit, nach der Menge der Flüßigkeit, einen Strom von Schwefelwasserstoff durch die Auflösung treten, bis eine abfiltrirte Probe, wenn ihr geschwefelwasserstofftes Wasser zugesetzt wird, nicht mehr gelb wird, in welchem Falle sie noch Arsenik enthielte.

Man filtrirt nun das Ganze, läßt den Schwefelwasserstoff verdunsten und schreitet zum Krystallisiren. Das schwefelsaure Nickel und Kobalt, denen im Verlauf der Arbeit Kali zutrat, krystallisiren mit der größten Leichtigkeit. Man wiederholt, wie oben erwähnt, die Krystallisationen, und sieht mit jeder die Farbe des Nickelsalzes sich verschönern. Was die letzten Anschüsse aus den Mutterlaugen betrifft, die am meisten mit Kobalt beladen sind, so thut man sie in eine mittelmäßige Menge kaltes Wasser, welches das schwefelsaure Kobalt abspült,

ohne merklich von dem Nickelsalze aufzunehmen, und wobei keine große Beschwerde ist.

Zu diesen Krystallisationen muß man einen Kessel von feinem Silber haben, wenn man rein und rund, und ohne Unglücksfälle, arbeiten will *).

Dies ist das Verfahren, dessen ich mich bedient habe. Mit einigen Unzen Erz mögte eine solche Arbeit vielleicht nicht gelingen; mit einigen Pfunden aber geht sie sicher von Statten, und so viel muß man wenigstens haben, um etwas Kobalt und Nickel zusammen zu bekommen: sonst dürfte man nur vermittelst Ammonium und geschwefelwasserstoffter Verbindungen darauf rechnen, einige Unzen Metall zu erhalten. In welchem Laboratorio wäre genug Ammonium, um dazu hinreichend zu seyn? Bei den analytischen Arbeiten, wie bei jeder andern Sache, darf man die Oekonomie nicht aus dem Gesichte verlieren, wodurch allein nur der Chemiker die Mittel erhalten kann, nützliche Untersuchungen zu vervielfältigen. Alles hier Gesagte ist, wie man sieht, bloß eine Uebersicht derselben Mittel, die ich im Journal de Physique T. 57. P. 169. (N. allg. Journ. d. Chem. Bd. 2. S. 57.) angegeben habe. Wenn der aus dem schwefelsauren Nickel gefällete und in Ammonium aufgelöste Niederschlag beim Verdunsten aus der Auflösung niederfällt, ohne daß zuletzt Kobalt zurück bleibt, so kann man von seiner Reinheit überzeugt seyn: von dieser Art war derjenige, über welchen ich die hier mitgetheilten Thatsachen gesammelt habe.

---

*) Wer aber keinen silbernen hat, würde sich wohl auch eines blanken kupfernen bedienen können, da hier den Verwandtschaften dieser Metalle zu Folge keine Verunreinigung mit Kupfer zu befürchten ist?

G.

Kohlensaures Nickel.

100 Theile desselben geben durch Glühen in einer Retorte 54 bis 55 grünlichgraues Oxyd, das von Salzsäure mit Wärme, aber ohne Bildung von oxydirtsalzsaurem Gas aufgelöst wird. Nimmt man das Glühen in einem bedeckten Tiegel vor, so geht das Oxyd ins Schwarze über, und giebt dann mit Salzsäure jenes Gas. So gelangt also das Nickel, welches sich nicht auf Kosten der Salpetersäure überoxydiren kann, durch die Wirkung auf die atmosphärische Luft, die kein solches Hinderniß entgegen setzt, auf die höchste Stufe der Oxydation.

Das graue Nickeloxydul wird an der Luft wieder grün, und verwandelt sich nach und nach in Carbonat.

Nickelhydrat.

Alle Nickelsalze, auch das Carbonat, verwandeln sich, wenn man sie in siedendes Kali schüttet, in Hydrat, das eine dunklere und lebhaftere grüne Farbe besitzt, als das Carbonat. Das Sieden verändert weder seine Farbe, noch seine Beschaffenheit. Das Kali, das in der Wärme Kobaltoxyd auflöst, nimmt vom Nickel weder das Oxyd noch das Hydrat auf. Das Hydrat löst sich in Säuren ohne das mindeste Aufbrausen auf, und es zeigt in den Auflösungen kein Ueberbleibsel von der Säure, aus welcher es gefället worden war.

Das Nickeloxyd ist in den salzigen Verbindungen nicht anders als im Zustande des Hydrats vorhanden; es verläßt aber diesen Zustand nicht, wenn es aus denselben getrennt wird, wie es dem Kobaltoxyde widerfährt, das sich wenigstens einen Augenblick im Zustande des Oxydes bemerken läßt, ehe es in den des Hydrats übergeht, denn man wird sich erinnern, daß die Kobaltoxyde bei Behandlung mit heißem Kali ein blaues Oxyd geben, das nachher in das rosenrothe Hydrat übergeht.

Erhitzt man das Hydrat, so verliert es Wasser und wird zu grauem Oxydul.

Nickeloxyd im Maximum.

Die oxydirte Salzsäure bringt das graue Nickeloxydul nicht so leicht zur höchsten Oxydationsstufe, wie das graue Kobaltoxydul: es geht aber geschwinder, wenn man Carbonat oder Hydrat damit behandelt.

Das Oxyd des Nickels ist dunkel flohfarben, ins Violette fallend, so lange es noch im Wasser vertheilt ist; in Masse aber und trocken ist es sehr schwarz, und hat einen glasartigen Bruch. Es scheint nicht, daß dieses Oxyd bis jetzt in den bekannten Erzen dieses Metalls vorgekommen ist. Ich weiß noch nicht, wie hoch sich der Sauerstoffgehalt auf dieser zweiten Oxydationsstufe beläuft; auch ist mir unbekannt, ob das Oxydul diesen Zuwachs an Sauerstoff in einer etwas hohen Temperatur wieder verliert. Ich vermuthe es; da das Oxyd so leicht wieder zum Oxydul reducirt wird, wenn man es in Ammonium bringt, was bei dem Kobaltoxyde nicht der Fall ist.

Dieses Oxyd entwickelt in Ammonium Blasen, wird wieder zu grauem Oxydul und löst sich im Ammonium auf, welches übrigens nicht so viel davon aufzunehmen scheint, als vom Kobaltoxydul.

In Salzsäure von 15° (nach Beaumé's Areometer) geschüttet, löst es sich mit lebhaftem Aufbrausen auf, und giebt ziemlich reichlich oxydirtsalzsaures Gas. Die Auflösung ist grünlich gelb; beim Erkalten krystallisirt sie, übrigens aber zeigt sich keine Farbenveränderung, wie beim Kobalt.

Die Salpeter- und Schwefelsäure verhalten sich damit, so viel ich mich dessen erinnere, wie mit dem schwarzen Kobaltoxyde.

Die Nickeloxyde behandelt man zur Reduction wie die Kobaltoxyde, und man erhält eine schwammige me-

tallische Masse, die ausnehmend anziehbar ist. Sie ist ziemlich leicht zum Fluß zu bringen, worin sie gar sehr vom Kobalt abweicht, das ich nur noch in groben Körnern erhalten können. Das Nickel, welches ich, und zwar in ziemlich großer Menge, reducirt habe, läßt sich etwas strecken, und zerbröckelt dann in mehrere Stücke*). Ich bin Willens, es noch einmahl im Porcellanofen zu schmelzen.

Das Nickel nahm 46 bis 47 Schwefel auf 100 auf; indessen habe ich noch einige Zweifel über diesen Punkt. Es zeigt sich im Augenblick der Schwefelung starkes Licht.

Arsenig- und Arsensaures Nickel.

Man erhält sie auf eben die Weise, wie die Kobaltverbindungen derselben Art. Sie haben eine schöne, halbdurchsichtige äpfelgrüne Farbe, ohne daß sich der mindeste Unterschied zwischen beiden zeigte.

Das arsenigsaure Nickel verliert durch Erhitzung in einer Glasröhre den Wassergehalt und die Farbe. Es wird schwärzlich, entläßt weißes Oxyd und wird dann wieder olivengrün. Die Rothglühhitze reicht nicht hin, um ihm alles Arsenik zu entziehen, man muß es dazu auf einer Kohle erhitzen.

In einem Platinlöffel erhitzt, verflüchtigt sich das Arsenik schnell. Es bleibt ein hellgrünliches Oxyd zurück, aus welchem die gelbe innere Flamme des Lichts nichts mehr entwickelt: es ist Oxydul.

Das arsensaure Nickel verliert bei gleicher Behandlung mit dem Wasser ebenfalls seine Farbe. Es wird einen Augenblick hyacinthfarben und durchsichtig; in der Roth-

*) Es bedarf wohl nicht, hier Richter's Arbeiten ins Andenken zu rufen (N. allg. Journ. der Chem. Bd. 3. S. 244. und S. 444), die nicht zu Proust's Kenntniß gekommen zu seyn scheinen. G.

Rothglühhitze aber geht es in Hellgelb über und bleibt dann unveränderlich. Das arsenigsaure und arsensaure Nickel kann demnach auch in gewässertem und in wasserleerem Zustande vorhanden seyn.

In dem Platinlöffel wird das arsensaure Nickel weiß, kommt zum Glühen, ohne zu schmelzen oder den mindesten Arsenikdampf zu entwickeln. Man muß, um es zu zersetzen, die innere Flamme darauf richten. Man wird demnach das arsenig- und arsensaure Nickel vor dem Löthrohr unterscheiden können.

Uebersicht.

Wenn die Thatsachen, die ich hier zusammenstelle, richtig sind, wie ich Grund habe zu glauben, weil sie so gesammelt wurden, wie die Beobachtung sie gab, ohne Rücksicht auf irgend ein System, so wird man, hoffe ich, darin einstimmen, daß sie uns bis jetzt nur noch zwei Verbindungen des Kobalts und Nickels mit Sauerstoff zeigen, die aber eben so verschieden durch ihre Kennzeichen und die Mengenverhältnisse ihrer Bestandtheile, als beständig in ihren Eigenschaften sind, und in der Uebereinstimmung mit den Verbindungen derselben Art, welche diese Metalle oft in den Erzen eingehen.

Diese Ansicht des Nickels und Kobalts, die ich auch bei einigen andern Metallen aufgestellt habe, hat nie die Anzahl von Oxydationsstufen begränzen sollen, deren sie fähig seyn könnten. Denn wer mögte es wohl wagen, zu behaupten, daß wir beim Fortschreiten der Chemie nicht bald andere kennen lernen werden, daß die Natur selbst nicht dergleichen in irgend einem Erzeugnisse zurückhält, bereit, sie uns aufzudecken? Wenn es aber unstreitbar ist, daß man, wie Lavoisier so weislich vorgeschrieben hat, nicht über die Thatsachen hinausgehen müsse, so darf man nicht das im Voraus auslegen, was unsere Sinne noch nicht erkannt haben. Ich habe etwas

für die Wissenschaft Nützliches zu thun geglaubt, daß ich die Aufmerksamkeit der Chemiker auf diesen Vereinigungspunkt richtete, indem ich Zwischengrade in der Oxydation strenge ausschloß, die, so sehr sie möglich seyn mögen, doch weder bewiesen, noch selbst einmahl genau beobachtet sind. Aus demselben Gesichtspunkt füge ich daher auch noch hinzu, daß, so lange für die Zulassung der von Thenard angekündigten vier Kobalt-Oxyde nichts weiter, als eine bloße Farbenschattirung angeführt werden kann, so lange man nicht genau bestimmt haben wird, was für Eigenschaften sie besitzen, welche Verhältnißmenge von Sauerstoff in jedem derselben ist, welcher Verbindungen endlich sie fähig sind, man nicht eilen dürfen wird, sie in die Reihe wirklicher Oxyde zu bringen. Wie viele Oxyde könnte man nicht auf diese Weise in jener Reihe von Schattirungen finden, welche uns die Niederschläge des Eisens, des Manganes rc. zeigen, wenn man sie auf ein Filter bringt; wie viel Verbindungen versprachen uns nicht alle diese Schattirungen, ehe man den Weg einschlug, zu untersuchen, ob ihre Auflösungen eben so viele verschiedene Oxyde enthielten?

Dasselbe gilt, glaube ich, von den meisten übrigen Metallen. Alle Untersuchungen, die man bis jetzt unternommen hat, um die Hypothese von den veränderlichen Oxydationen zu begründen, haben, selbst in der Klasse der nicht metallischen Brennlichen, doch nur eine oder zwei für jedes entdecken können, und jede dieser Substanzen, wenn sie einmal oxygenirt ist, ist, so wie andere, ein Product, dessen Kennzeichen unveränderlich sind, dessen Eigenschaften sich unter allen Umständen von Vereinigung und Trennung, welche geschickt sind, sie ins Spiel zu bringen, mit Festigkeit behaupten: dies ist der Standpunkt, auf den wir jetzt in diesem Theile der Wissenschaft gelangt sind. Wenn man neue Oxyde entdecken sollte, werden wir nicht früh genug sie annehmen.

können? Aber bis dahin wollen wir über ihr Vorhandenseyn nicht auf den Grund einer bloßen Farbenschattirung entscheiden, d. h. nach so unbedeutenden Anzeigen, wie die, von welchen unsere Vorfahren in dieser Sache sich leiten ließen.

So können wir bereits 11 oder 12 Metalle anführen, von denen bis jetzt nur zwei Oxydationsstufen bekannt sind, als:

Das Silber; — Quecksilber; — Kupfer; — Arsenik; — Chrom; — Spießglanz; — Eisen; — Manganes; — Kobalt; — Nickel; — Zinn. —

Die wahre Menge des Sauerstoffs, die sie in diesen beiden Zuständen verdichten, genauer zu bestimmen, als bisher geschehen: dies ist es, was wir zu thun suchen müssen.

Werfen wir einen Blick auf diejenigen Metalle, die noch am wenigsten untersucht sind, so werden wir in den Oxydationen, die sie uns zeigen, neue Mittel finden, die Zahl der vorhin genannten zu vergrößern.

Das Cerium z. B. giebt zwei Oxyde, die Vauquelin bereits wohl erkannt hat *). In der Arbeit Klaproth's über das Uran sieht man, daß dieses zwei zählt, wovon das eine gelb, das andere im Minimum hingegen grün ist **). Das Molybdän ist im Maximum eine Säure, im Minimum ein blaues Oxyd ***). Das Titanoxyd ist weiß, wenn dies nicht etwa nur die Farbe des Hydrats ist; sein Oxydul muß violet seyn, nach der Farbe zu ur-

*) N. allg. Journ. d. Chem. Bd. 5. S. 189 fg. Vgl. die frühern Beobachtungen von Hisinger und Berzelius ebds. Bd. 2. S. 397 fg. G.

**) S. dessen Beiträge Bd. 2. S. 208 u. 220. Vgl. Gehlen im N. allg. Journ. d. Chem. Bd. 3. S. 569. und Bucholz ebdsbst. Bd. 4. S. 17 fg. G.

***) S. Bucholz im N. allg. Journ. Bd. 4. S. 518 fg. G.

theilen, die desoxydirende Metalle ersterem mittheilen; aber es kehrt so schnell wieder in die weiße zurück, daß man noch nicht weiß, was man davon auf seine Rechnung schreiben soll.

Beim Zink, Wismuth und Golde hingegen finden wir nur einen einzigen Oxydationsgrad. Beim Wismuth beträgt der Sauerstoffgehalt 12 auf 100. Beim Golde habe ich ihn nicht ausmitteln können. Das Platin giebt mit dem Zinn eine dunkelrothe Farbe, die uns eine niedrigere Oxydationsstufe ahnden läßt *), die wir indessen noch nicht kennen. Eben so wenig kann ich etwas über die andern Metalle sagen, die man in der rohen Platina gefunden hat, und deren Vorhandenseyn nicht zweifelhaft zu seyn scheint.

Nach dem, was ich beim Musivgolde gefunden habe **), hat man allen Grund, zu glauben, daß das Zinn darin in geringerm Grade oxydirt sey, als in dem bisher bekannten Oxydul, wodurch man für das Zinn eine dritte Oxydationsstufe erhalten würde, wenn man dieses Oxyd für sich darstellen könnte, und wenn überhaupt auch bei meinen Beobachtungen kein Irrthum vorgefallen ist.

Mehrere Thatsachen veranlassen zu dem Glauben, daß es für das Blei drei Oxydationsstufen gebe, nämlich das braune, das gelbe zu 9 auf 100, das die gewöhnliche Base aller seiner salzigen Verbindungen ist, und drittens ein grünliches Oxyd, das man durch Kali aus dem gelben blättrigen salpetersauren Blei erhält: ein Salz, das man erhält, wenn eine Auflösung des octaëdrisch krystallisirten weißen Nitrats mit Bleiplatten behandelt wird ***).

---

*) Vgl. auch das Verhalten der ätherischen Platinsalzauflösung im Sonnenlichte. N. allg. J. der Chem. Bd. 3. S. 571. G.

**) S. Proust's Abhdl. in diesem Journal Bd. 1. S. 252. G.

***) Man vgl. N. Allg. Journ. der Chemie Bd. 3. S. 35. und Bd. 4. S. 112. G.

Ich wünsche sehr, daß Jemand, der mehr Muße hat als ich, sich damit beschäfftigen mögte. Andere Metalle, auf diese Weise behandelt, könnten zu interessanten Resultaten führen und neue Oxyde kennen lehren *). Ich habe ein solches mit dem Silber erhalten **), kenne aber die Kennzeichen dieses Oxyduls nicht recht, und noch weniger das besondere quecksilberhaltige Goldoxyd, welches mit dem Schwefel verknallt ***).

Im Ganzen sind es nun doch bereits 14 bis 15 Metalle, die mit den andern Brennlichen eine Reihe ausmachen, und sich, wie diese, zweien Oxydationsverhältnissen unterwerfen, wovon jedoch der Stickstoff auszunehmen ist, der deren drei sattsam bestimmte zuläßt.

Wie das bisher Ausgeführte, so habe ich auch, wiewohl nicht auf so starke Gründe gestützt, geäußert, daß die Oxyde von einerlei Metall, aber von verschiedenen Stufen der Oxydation, sich unter einander auflösen, oder mehr als bloße Gemenge, ich will sagen wirkliche Verbindungen, hervorbringen. Ich habe mich darauf gestützt, daß, wenn nur eine bloße Mengung des blauen und des, durch die Einwirkung der Atmosphäre erzeugten, schwarzen Kobaltoxydes Statt fände, das Product nicht eine Farbe annehmen dürfte, die nie aus den Far-

---

*) Beim Nickel und Kobalt habe ich auf diese Weise einige Versuche angestellt, wozu mich die über die Wirkung des Sonnenlichts auf die Auflösungen der salzsauren Verbindungen dieser beiden Metalle (N. allg. J. d. Ch. Bd. 3. S. 566.) veranlaßten. Aber so wenig wie sich dort das Sonnenlicht wirksam zeigte, so wenig hier das reguliniſche Metall. In andern Fällen gehen beiderlei Wirkungen parallel: reguliniſches Kupfer, reguliniſches Eisen entfärben die ätherischen Auflösungen im Dunkeln. Die grüne Auflösung des salzsauren Chroms in Salzäther wurde durch das Sonnenlicht auch nicht verändert. G.

**) Siehe dieses Journal Bd. 1. S. 520. G.

***) S. dieses Journal Bd. 1. S. 490. G.

hen der einzelnen Oxyde hervorgehen kann. Man würde im Gegentheile es aus dem Blauen in ein düsteres oder tieferes Blau übergehen sehen, und zuletzt in völliges Schwarz, da dieses die Farbe ist, zu welcher der Sauerstoff es bringen würde, wenn seine Wirksamkeit nicht zum Stillstande gekommen wäre. Eine grüne Farbe aber, die ihre Schattirung, wie sie im ersten Augenblick war, behält, leitet natürlich auf den Schluß, daß das blaue Oxyd sich mit dem schwarzen sättige, und eine Verbindung entstehe, die plötzlich die Kraftäußerung des Sauerstoffs hemmt, so daß er den Theil des blauen Oxydes, der noch in den Zustand des schwarzen überzuführen wäre, nicht mehr ergreifen kann.

Es sind vielleicht bereits Verbindungen dieser Art vorhanden, auf die aber bisher der Blick der Chemiker noch nicht gelenkt wurde. Sieht man z. B. den weißen Arsenik als ein Oxyd an, so ist kein Zweifel darüber, daß seine Vereinigung mit andern Oxyden nicht wirkliche Verbindungen hervorbringe; wenn aber als eine Säure, so wäre das Arsenik ein Brennliches, das, wie Fourcroy sagt, eine Säure mehr zu der Reihe giebt, welche die phosphorige, die schwefelige, die kohlige u. s. w. bilden.

Die Mennige, in der mir das braune Oxyd ganz gebildet vorhanden zu seyn scheint, eine Meinung, welcher Vauquelin nicht beitritt, könnte eine Auflösung seyn; eine Verbindung des braunen Oxydes mit dem gelben. Ist diese Verbindung vielleicht von der Art, daß sie die Wirksamkeit des Sauerstoffs auf die Mennige einschränkt, so daß sie diese verhindert, ganz in das braune Oxyd überzugehen, wenn man das Brennen länger fortsetzen wollte. Ein Mennigfabrikant könnte darüber Auskunft geben.

Alle magnetische Eisenerze, der anziehbare Sand, sind dergleichen Gemenge oder Verbindungen. Stets findet man darin die beiden Oxyde verbunden, und zwar

so innig, daß diese Gattung von Erzen dadurch gegen den höchsten Grad von Oxydation geschützt ist, auf welchen sehr oft die übrigen Erze gelangen.

Das Oxyd aus den eisernen Röhren, die zur Wasserzersetzung gedient haben, befindet sich in demselben Fall. Thut man es in Salzsäure, so löst es sich darin auf und man findet in der Auflösung die beiden Oxyde.

Jeder der einen Blick auf diesen neuen Lehrpunkt wirft, wird in seinen eigenthümlichen Beobachtungen einige Thatsachen finden, die er wird jenen zusetzen können.

17.
Beiträge
zur
chemischen Kenntniß des Mangans *);

von

Dr. John

in Berlin.

Ungeachtet das Manganes schon in den ältesten Zeiten bekannt war, und in den neuern, nachdem Bergman die Eigenthümlichkeit des darin enthaltenen Metalls be-

*) Ich werde zu einer anderen Zeit, wo ich die Geschichte des Braunsteins selbst auszuführen gedenke, zeigen, daß der Name Magnes, Magnesia eigentlich von lapis magneticus, mit dem die Alten unser heutiges Grau-Braunsteinerz verglichen, entlehnt sey. — Als Bergman bewieß, daß der Braunstein aus einem eigenthümlichen Metalle bestehe, belegte er dieses mit dem Namen Magnesium, um die Magnesia — Bittererde — auch dem Worte nach von dem Metalle zu unterscheiden.

In neueren Zeiten zog man den vom Albertus Magnus — de mineralibus L. II. Tract. II. Cap. XI. — schon angeführten Namen Manganensis — deß sich die Italiener bedienten — wieder ans Licht und bildete daraus unser jetziges lateinisches Manganesium. Im Deutschen behielt man die Benennung Braunstein und zwar für das Erz als Masculinum; für das Metall aber als Neutrum.

wiesen hatte, mehrere ausgezeichnete Chemisten sich mit der Bearbeitung dieses Metalls beschäfftigten, so ist es doch eins von denen, über welches unsere Kenntnisse am lückenhaftesten sind; vorzüglich da man wohl nicht immer darauf sah, es in einem ganz reinen Zustande darzustellen. Dies bewog mich, dasselbe zu einem Gegenstande anhaltenderer Untersuchung zu wählen. Bei einem Körper, von welchem, wie beim Mangan, noch keine einzige Verbindung genau bekannt und nach allen oder auch nur den vorzüglichsten Rücksichten untersucht ist, müssen sich eben so sehr die Arbeiten häufen, als im Verlauf derselben Schwierigkeiten zeigen. Ich werde daher in diesen Rücksichten dieselben in diesem Journale nur nach und nach mittheilen, in dem Maße, wie ich im Stande seyn werde, sie fortzuführen und zu vervollkommenen.

Reinigung des Manganoxydes.

Diese, die mit nicht geringen Schwierigkeiten verknüpft ist, muß uns zuerst beschäfftigen. Daß sie bisher

---

Herr Professor Buttmann, der hinlänglich als Philosoph und Philolog bekannt ist, bewieß in einer Abhandlung, die er in der hiesigen philomatischen Gesellschaft vortrug, das Fehlerhafte dieser Benennung, indem er aufmerksam darauf machte, daß man für das Wort: das Braunstein, nothwendig nur die umschriebene Form: das Braunstein-Metall brauchen könne. Er machte daher den Vorschlag, im Lateinischen zwar das Wort Manganesium beizubehalten; diese aber — da das Wort Manganes nicht allein sehr unangenehm lautet, sondern auch beim Schreiben Schwierigkeiten nachziehen könne — um 2 Silben abzukürzen, um daraus der Analogie und dem Systeme zufolge, das deutsche Neutrum: Mangan zu bilden. Da Herr B. ferner das griechische Μάγγανον dieser Benennung etymologisch verwandt hält — welches er nächstens zu beweisen verspricht — so macht er den Vorschlag, die Benennung Manganesium, le Manganese, der Braunstein für das Erz und Manganum, le Mangane, für das Metall, oder überhaupt das Artefact festzusetzen.

J.

von den Chemikern zum Theil zu wenig erreicht wurde, ist unstreitig der Grund, daß viele Angaben derselben bisher so sehr von einander abweichen.

Es ist nicht allein die Absonderung des in der Regel immer vorhandenen Eisens, auf die man Rücksicht zu nehmen hat; auch das Kupfer und nicht selten das Blei, abgesehen von einigen Erden, gehen in die Mischung mehrerer Manganerze ein, und ersteres habe ich selbst in dem reinsten Sächsischen Grau-Braunsteinerze nie vermißt.

Zur Reinigung des Manganoxydes von Eisen, fehlt es uns zwar nicht an Verfahrungsarten; prüfen wir sie aber genau, so findet sich, daß keine einzige der erwarteten Absicht vollkommen entspreche.

Gehlen's bekannte und allgemein befolgte Methode, das Eisen in Verbindung anderer Metalle, die mit der Bernsteinsäure leicht auflösliche Salze bilden, aus seiner Auflösung durch bernsteinsaure Alkalien zu fällen, läßt in Rücksicht auf Genauigkeit in der That wenig zu wünschen übrig, sieht man aber auf die Kostbarkeit der Bernsteinsäure, und die immer ärmer werdende Quelle des Bernsteins, so erhält die Sache bald ein anderes Ansehen, und man sucht bequemere Mittel *).

Indem ich von dem Principe, auf welches Gehlen die Scheidung des Eisens durch bernsteinsaure Alkalien gründete, nämlich der Unauflöslichkeit der einen von den zwei entstandenen Verbindungen, ausging, bemerkte ich,

*) Dieses Verfahren war auch nur hauptsächlich für genaue Analysen bestimmt, wo es auf die Quantitäten ankommt. Die Abscheidung des Eisenoxydes vom Manganoxyde überhaupt läßt sich wohlfeiler durch theilweise Fällung der Auflösung erreichen, wenn das Eisen darin höchst oxydirt ist. Die Kostbarkeit ist indessen auch so sehr groß nicht, da man den erhaltenen Niederschlag durch Sieden mit kohlensaurem Kali zersetzen und so die Säure wieder gewinnen kann. G.

daß es mit der Kleesäure, oder deren Neutralverbindungen ungefähr dieselbe Bewandniß habe, und die Anwendung derselben dieser Absicht am besten entspreche *).

Ich fügte demzufolge einer gesättigten salzsauren Manganauflösung etwas Salpetersäure hinzu, verdunstete sie bis zur Syrupsdicke, verdünnte sie mit vielem Wasser, sättigte die vorwaltende Säure mit etwas Kali, legte in die Auflösung 24 Stunden ein polirtes Eisen, um so viel wie möglich das Kupfer abzuscheiden **), filtrirte die Flüßigkeit, nachdem dies geschehen war, fügte derselben aufs Neue etwas Kali hinzu, um dadurch einen Anfang der Fällung zu verursachen, verband die wenig getrübte Auflösung so lange mit einer Auflösung von neutralem kleesauren Kali, als noch Eisen ausgeschieden wurde ***), und stellete endlich das Gefäß, um diese Absonderung vollständig zu bewirken, 24 Stunden in mäßige Wärme. Enthält die Auflösung Blei, (wie ich dies ebenfalls bemerkt habe,) so läßt sich dasselbe leicht durch schwefelsau-

---

*) Vergleiche auch Berzelius über die Benzoesäure (Bd. 2. S. 286. dieses Journ.) die sich hier auch anwenden ließe (man erhält sie ziemlich wohlfeil in der chemischen Fabrik zu Schönebeck bei Magdeburg), da sie mit Manganoxyd ein auflösliches Salz giebt. Ich war bei dieser Säure in Hinsicht des Eisenoxydes ungewiß, da sie damit nach Trommsdorff ein auflösliches Salz geben soll (Journ. der Pharm. Bd. 1. St. 1. S. 177.). Aber es scheint daß das von Tr. erhaltene Product eine Verbindung von benzoesaurem Eisen mit vieler Benzoesäure war, wie auch die Bernsteinsäure eine ähnliche in schönen tafelförmigen bräunlichgelben Krystallen giebt, die aber nur wenig Eisen enthalten. G.

**) Dadurch wurde aber dem Zweck der vorigen Behandlung mit Salpetersäure entgegen gehandelt, indem das Eisen das Oxyd wieder zum Oxydul herabbringen mußte. Jene Behandlung müßte also erst nach der Fällung des Kupfers angewandt werden. G.

***) Hierdurch würde auch die Kalkerde abgeschieden, wenn sie vorhanden wäre. J.

res Natrum als schwefelsaures Blei zuvor fällen, und auf der Kohle vor dem Löthrohre reduciren.

Beobachtet man diese Vorschrift genau, so findet man, daß die der eisenhaltigen salzsauren Manganauflösung eigenthümliche gelbrothe, oder bräunliche, Farbe in dem Verhältnisse, in welchem das Eisen ausgeschieden wird, verschwindet, und durch eine pfirsichblütrothe, wenn die Auflösung concentrirt ist, ersetzt wird. Verdünnt man die filtrirte Auflösung mit mehrerem Wasser, so verschwindet die Farbe fast gänzlich, und die Auflösung wird wasserhell.

Tröpfelt man zu der Flüßigkeit etwas blausaure Natrumauflösung, so wird das Manganoxyd, wenn kein Kupfer damit verbunden ist, mit schneeweißer Farbe gefället, die auch nach mehreren Tagen sich nicht verändert; der Galläpfelaufguß bewirkt gar keine Fällung. Enthält die Auflösung Kupfer, wie dies in der Regel der Fall ist, so enthält man nach der Quantität desselben einen pfirsichblütrothen, oder kermesinrothen Niederschlag. Ein Minimum einer Eisenauflösung, die man einer reinen Manganauflösung hinzufügt, verursacht sogleich einen blauen Niederschlag.

Um das Manganoxyd gänzlich von Kupferoxyd zu befreien, das durch die obige Behandlung mit Eisen noch nicht völlig abgeschieden wird, ist es auch nicht hinreichend, die Manganauflösung durch kohlensaures Ammonium zu zersetzen und den erhaltenen weißen Niederschlag mit Ammonium auszuwaschen. Die Verwandtschaft eines Theils Kupferoxydes zu dem Manganoxyde ist zu groß, als daß es sich mit dem Ammonium verbände. Selbst durch eine viermahlige Auflösung des kohlensauren Oxydes in Säure und Zersetzung durch Ammonium, das ich immer im Uebermaße hinzufügte, konnte ich es nicht dahinbringen, das Kupfer völlig abzusondern. Das

blausaure Natrum bewirkte noch immer einen röthlichen Niederschlag.

Verdunstet man die ammonialischen Flüßigkeiten, so wird bald die vom Kupfer herrührende blaue Farbe sichtbar. Nach und nach sondert sich ein bläulichweißes Pulver ab, welches eine dreifache Verbindung von Kupfer-, Manganoxyd und Kohlensäure ist. Das kohlensaure Ammonium wirkt fast gar nicht auf das reine kohlensaure Mangan; enthält letzteres aber Kupferoxyd, so wird dieses — wenigstens zum Theil — von dem Ammonium aufgelöset, jedoch nicht anders, als daß ein beträchtlicher Antheil Manganoxyd mit in die Mischung geht.

Nur mit vieler Mühe gelang es mir, das während der Verdunstung ausgeschiedene Kupfermangan, nach vorangegangener Auflösung in Säure, durch ein polirtes Eisen vollständig zu zersetzen und metallisches Kupfer auszuscheiden.

Um die Absonderung des Kupferoxydes von dem Manganoxyde vollständig zu bewirken, löse ich das durch kohlensaures Ammonium aus der gesättigten salzsauren Auflösung gefällete und mit Ammonium und Wasser gut ausgewaschene kohlensaure Oxyd in Schwefelsäure auf, verbinde die neutrale schwefelsaure Auflösung mit wenigem kohlensauren Kali oder Ammonium, digerire das Ganze und scheide den so erzeugten flockigen Niederschlag, welcher aus Kupfer- und Manganoxyd besteht, durch das Filtrum ab.

Auf diese Weise wird das Kupfer, welches, wie ich mich überzeugt habe — wenn es nur noch in geringer Quantität mit dem Kupfer verbunden war — zuerst mit einem Antheile Manganoxyd verbunden, niederfällt, völlig ausgeschieden. Die von dem Niederschlage gesonderte klare Flüßigkeit zersetze ich endlich vollständig durch kohlensaures Ammonium, wasche und trockene den gesam-

melten Niederschlag sorgfältig und bewahre ihn dann — vorausgesetzt, daß das Erz keine Thonerde enthielte — als chemisch rein zum Gebrauche auf.

Ein so bereitetes und gereinigtes kohlensaures Manganoxyd, diente mir zu meinen Versuchen.

Reduction des Manganoxydes, Characteristik des Mangans.

Die große Strengflüßigkeit dieses Metalls und die Eigenschaft desselben, sich augenblicklich zu verglasen, wenn man das Oxyd mit einem Flusse in Berührung bringt, oder wenn das zur Reduction angewandte Oxyd unmittelbar die Seiten des Tiegels berührt, war den Chemisten schon längst ein Hinderniß, sich dasselbe in hinlänglicher Quantität zu verschaffen, um dessen Verhalten zu anderen Körpern und die Menge des Sauerstoffs, mit welcher sich dasselbe in den verschiedenen natürlichen Verbindungen, oder künstlich dargestellten Producten, verbunden findet, genau zu bestimmen.

Eine andere Unbequemlichkeit, die sich bei der Reduction einfindet und Folge der großen Strengflüßigkeit des Metalls ist, liegt in der Schwierigkeit, die reducirten Theilchen zu einem Korne zu vereinigen.

Gahn's und Bergmann's Methode, die Herstellung des Metalls in einem mit Kohle ausgefütterten Tiegel zu bewerkstelligen, ist, so weit ich mich überzeugt habe, die einzige; allein um jenen Unannehmlichkeiten nicht ausgesetzt zu seyn, und entweder gar kein festes vollkommenes Korn, oder statt dessen nur einzelne kleine Körnchen zu erhalten, sind einige Handgriffe erforderlich, die jenen Chemisten unbekannt waren, und von welchen das Gelingen der Arbeit allein abhängt.

Ich habe mehr als 10mal diese schwierige Arbeit wiederholt, ehe ich es dahin brachte, ein Resultat zu erhalten, das nicht Folge eines zufälligen Gelingens ist,

sondern bei denselben Vorbereitungen unabänderlich dasselbe blieb.

Ob aber der mit Kohle reducirte Regulus überhaupt als chemisch rein zu betrachten sey, das ist eine Frage, welche noch zu beantworten übrig ist. Ich will, ehe ich meine Zweifel darüber anführe, die Verfahrungsart zur Reduction des Mangans, welche mir nie mißlang, mittheilen.

Ich belege einen Hessischen Schmelztiegel von etwas über ½ Fuß Höhe rings im Innern herum mit einem Brei aus sehr wenigem mit gefälleter Kieselerde vermengtem Thone, vielem Kohlenstaube und der nöthigen Menge Wasser, nicht völlig ½ Zoll dick, mit Ausnahme des Bodens, wo ich die Lage dicker auftrage, drücke dann mit der Hand so viel reines Kohlengestübe in die weiche Masse, als diese nur aufzunehmen vermögend ist, recht fest hinein, mache den gut geebneten Heerd kegelförmig, trockne den Tiegel einige Tage bei mäßiger Wärme und glühe ihn gut aus.

Das zu dieser Arbeit bestimmte kohlensaure Oxyd glühe ich in einem Decktiegel eine Stunde, um die Kohlensäure zu entbinden, rühre das rückständige hellbraune Oxyd mit Oel zu einem Teige an, und zerstöre letzteres durch eine leichte Erhitzung. Diese Arbeit, welche dazu dient, die Kohle des Oels mit dem Oxyde recht fein zu zertheilen, wiederhole ich noch einige Mahl. Zuletzt zerreibe ich das mit Oel behandelte Oxyd recht fein, und stoße es mit so wenigem Oele als möglich in einem Mörser zu einer festen Masse, gebe derselben die Gestalt des Heerdes, in den ich es hineinlege, fülle den Raum des Tiegels mit Kohlenstaub gänzlich aus, erhitze das Ganze zuvor eine halbe Stunde, kitte dann einen Deckel auf den Tiegel, setze ihn zwischen wenige glühende Kohlen, um ihn nach und nach gleichförmig zu erhitzen, und gebe dann schnell 1½ Stunden so heftiges Feuer, als der Tie-

gel, um nicht ganz einzuschmelzen, nur zu ertragen vermag *).

Auf diese Weise ist es mir gelungen von 830 Gran kohlensauren Oxyds 350 Gran des reinsten metallischen Manganes zu erhalten, so daß ich, wie sich aus dem Folgendem ergeben wird, nur einen sehr geringen Verlust hatte, welcher bei Arbeiten dieser Art nicht zu vermeiden ist.

Eigenschaften des metallischen Mangans.

Es hat eine in das Graue fallende Silberfarbe, die Farbe des spröden Gußeisens. An der Luft entwickelt es einen ganz eigenthümlichen Geruch, der dem des stinkenden Fettes nicht unähnlich ist;

es ist nicht sonderlich stark glänzend —

der Bruch ist uneben und von sehr feinem Korne;

es ist nicht so hart als das Roheisen und läßt sich einigermaßen feilen.

In Hinsicht der Sprödigkeit kömmt es dem Roheisen gleich und ist daher

ziemlich leicht zersprengbar.

Das specifische Gewicht desselben fand Herr G. O. B. R. Karsten und ich = 8,013 : 1000.

Es wird nicht vom Magnete gezogen; aber schon ein Minimum von Eisen ertheilt ihm diese Eigenschaft.

Ist das Metall völlig eisen- und kupferfrei, so verändert es sich augenblicklich an der Luft und läßt sich darin

*) Diese Reductionsversuche habe ich in der Königl. Preuß. Eisengießerei, die durch das unermüdete Bestreben Sr. Excellenz, des Herrn Ministers v. Reden zu einem so hohen Grade der Vollkommenheit gebracht ist, bei gütiger Unterstützung des Herrn Faktor Krüger, theils im Kupellofen, theils vor dem Gebläse angestellet. J.

in gar nicht aufbewahren. Es läuft anfangs gelb und violett an, und zerfällt dann zu einem hellbraunen Staube, der bald dunkler wird. Auch im Alkohol, in dem es sich einige Zeit aufbewahren läßt, zerfällt das reine Metall sehr leicht. Diese unangenehme Erfahrung habe ich leider mehrere Mahl gemacht.

Am besten kann man es in einem Gefäße aufbewahren, dessen leeren Raum man mit Quecksilber füllet, und wohlverbunden umgekehrt in ein anderes Gefäße stellt. Es scheint indessen doch, daß das Metall durch die Länge der Zeit sich mit dem Quecksilber — wenn gleich in sehr geringer Quantität — amalgamiret, wenigstens erhält das Quecksilber dadurch eine sehr starke dickflüßige Haut. Ich werde dies in der Folge näher untersuchen *).

Es scheint, dünkt mich, hier nicht am unrechten Orte zu seyn, einige Worte über das von einigen Mineralogen aufgefundene natürliche gediegene Mangan zu bemerken. Picot La Peyrouse, in den Mémoires de Toulouse, T. I. p. 256., will dieses auf dem Gebirge Rancie im Thale Vicderose unweit dem Dorfe Sem in der ehemaligen Grafschaft Foix gefunden haben. Die meisten Mineralogen und Chemiker bestreiten die Aechtheit desselben, und gründen ihre Behauptung auf die leichte Verwitterbarkeit des künstlich dargestellten Mangans. Ich bin indessen der Meinung, daß das Mangan dennoch gediegen, jedoch nur mit anderen Metallen verbunden, vorkommen könne; denn ich fand, als sich zufällig bei einem Reductionsversuche eine Portion Eisen, das durch die Steinkohlen, die mir zur Ausfüllung dienten, hinzugeführt war, mit dem wohl geflossenem Mangan verbunden hatte, daß dieser König an der Luft beständig war, und

---

*) Man müßte es in Glasröhren einschmelzen, wenn man es bloß als characterisirende Probe in eine Sammlung haben will. G.

sich unverändert in einem verbundenem Glase aufbewahren ließ. In diesem Zustande zeigte es auch einen geringen Grad von Malleabilität, und wurde vom Magnete gezogen.

Läßt man das reine Mangan einige Tage mit Kohle in Berührung, so entzieht es der Kohle Sauerstoff (?) und zerfällt zu einem braunen Pulver. Diese leichte Oxydation bei einer niederen Temperatur macht es nothwendig, bei der Reduction den Tiegel noch warm zu zerschlagen, um so schnell als möglich die Einwirkung der Kohle auf das Metall zu verhindern. Diese interessante Erfahrung machte ich leider zur ungelegenen Zeit auf Kosten meines wohl geflossenen Regulus, als ich einmahl in dem Berliner Porcellanofen den Schmelzversuch unternahm, und wegen der anhaltenden Hitze des Ofens genöthiget wurde, den Tiegel noch zwei Tage nach der Feuerung stehen zu lassen.

Auch dem dunkelbraunen Oxyde entzieht das Metall Sauerstoff, und verwandelt es in hellbraunes Oxyd.

Es läßt sich mit dem Borax zusammenschmelzen, ohne aufgelöst zu werden. Unternimmt man diese Arbeit in einem Kohlentiegel, so erhält das Mangan eine ganz andere Beschaffenheit. Es bedarf alsdann auch keiner so großen Hitze, als wenn man das Metall allein für sich schmelzt, und das Boraxglas scheint nur eine sehr unbedeutende Menge aufzulösen.

Das mit Borax zusammengeschmolzene Mangan hat ganz das äußere Ansehen des Tellurs, die Farbe, den Glanz und die feinkörnig abgesonderten Stücke. Diese zeigen wirklich eine regelmäßige, krystallinische Struktur.

Das bloß mit Kohle geschmolzene Mangan hinterläßt bei Auflösung in Säuren allemal etwas Kohle, die sich wirklich damit verbunden befindet, wie bei dem Roheisen. Enthält das zur Reduction angewandte Oxyd

noch Eisen, so wird der Kohlengehalt beträchtlicher. Im reinem Metalle beträgt er kaum 0,01.

Das mit Borax geschmolzene Metall verändert sich an der Luft noch viel leichter, als jenes, und hinterläßt bei Auflösung in Säuren keine Kohle.

Verhalten der Kohlensäure zum Mangan.

a. Zu dem Metalle.

Sehr interessante Versuche über die Oxydation des Mangan bietet die Kohlensäure dar. Unstreitig wäre dies mit allen Säuren der Fall, wenn man ihre Wirkung auf das erzeugte Oxyd durch irgend ein Mittel verzögern könnte. Es ist ausgemacht, daß alle Metalle vor ihrer Auflösung in Säuren oxydirt werden müssen, ehe sich das metallische Salz bilden kann. Nur in sehr wenig Fällen wird dieses Oxyd unsern Augen sichtbar, die schnelle augenblickliche Einwirkung der Säure auf das Oxyd macht dieses unmöglich, und wir schließen nur aus den entweichenden Gasarten, die entweder Wasserstoffgas oder unvollkommene Säuren, also Körper sind, die Sauerstoff verloren haben, daß hier eine Oxydation des Metalles Statt fand.

Ich werde in der Folge zeigen, daß einige sogenannte Pflanzensäuren, die nicht so schnell auf das erzeugte Oxyd wirken, hierin eine Ausnahme machen; besonders aber ist dies der Fall mit der Kohlensäure.

Schüttet man etwas gepülvertes Manganmetall in kohlensaures Wasser, und läßt das Gefäß mehrere Tage ruhig stehen, so findet man, daß sich das Metall in ein grünes Oxyd verwandelt hat. Läßt man das Gefäß noch einige Wochen stehen, so nimmt es, im Falle die hinlängliche Menge Kohlensäure vorhanden ist, die Beschaffenheit des weißen kohlensauren Mangans an, und bleibt

größtentheils als solches auf dem Boden des Gefäßes liegen. Nur einen geringen Theil löset das Wasser auf.

Eben so wirkt die gasförmige Kohlensäure auf dies Metall. Ich setzte ein kleines Porcellangefäß mit etwas gepülvertem Metalle in eine große wasserleere und mit kohlensaurem Gas erfüllte Vorlage, und ließ sie 8 Tage ruhig stehen. Das Metall hatte die Beschaffenheit des grünen Oxyds, und einige Tage darauf des weißen kohlensauren Mangans, erhalten. Diese eigene Erscheinung der Oxydation des Metalls war im ersten Augenblicke wirklich befremdend. Sollte hier die Kohlensäure zersetzt seyn, und durch Abgabe eines Theils Sauerstoffs die Oxydation bewürkt haben? — In der Flasche war kein Tropfen Wasser sichtbar, dem man sie hätte zuschreiben können. Oder rührt sie von einem Antheile Wasser her, den das kohlensaure Gas in luftförmigem Zustande aufgelöst enthält? Letztere Meinung scheint sehr wahrscheinlich, und sie wird unstreitig die meisten Stimmen für sich gewinnen; aber sollte jene erste Meinung durchaus verwerflich seyn? Ich glaube dies so lange bezweifeln zu dürfen, bis mich ein entscheidender Versuch, wozu ein wasserleeres Gas nothwendig ist, vom Gegentheil belehrt hat *).

b. Zum braunen Oxyde.

Auch das an der Luft zu einem hellbraunen Oxyde zerfallene Mangan wird von dem kohlensauren Gas verändert, und zum Theil in kohlensaures Oxyd verwandelt. Ich schüttete das Oxyd in ein kleines Glas, und hing dieses einige Wochen in eine große mit kohlensaurem Gas erfüllete Flasche. Nach Verlauf dieser Zeit war das Oxyd graulich braun gefärbt. Salpetersäure entwickelte

*) Es wäre zu wünschen, daß der Hr. Verf. die Beschaffenheit des rückständigen Gas untersucht hätte. G.

daraus kohlensaures Gas, lösete einen Theil auf, und ließ einen andern Theil als schwarzes Oxyd zurück. Hieraus schloß ich, daß ein Theil des braunen Oxyds durch Vermittelung der Kohlensäure einem andern Theile Sauerstoff abgegeben habe, um ihn in schwarzes Oxyd zu verwandeln, und daß das entsäuerte Oxyd sich dann mit der Kohlensäure verbunden habe.

Bemerkungen über das kohlensaure Mangan.

Alle Auflösungen der Mangansalze werden durch kohlensaure Alkalien zersetzt. Ist das Oxyd im Minimum der Oxydation mit der Säure verbunden, so erhält man einen schneeweißen Niederschlag, welcher das reine kohlensaure Oxyd ist, und dem vorhin angezeigten vollkommen entspricht.

Es giebt überhaupt nur Eine Verbindung der Kohlensäure mit dem Mangan, nämlich diejenige, in welcher sich das Metall als Oxydul befindet. So wie man ihm Gelegenheit giebt, sich stärker zu oxydiren, wie etwa durch Erhitzung, entweicht ein Theil Kohlensäure und das erzeugte vollkommene Oxyd bleibt während der Auflösung in Säuren unaufgelöst zurück.

Kohlensaures Mangan, welches eine röthlich-gelbe oder braune Farbe hat, und übrigens rein ist, muß daher als ein Gemenge des braunen Oxydes mit kohlensaurem Mangan betrachtet werden.

Wenn man oxydirte Salzsäure mit dem kohlensaurem Oxyd in Berührung bringt, so entweicht die Kohlensäure in eben dem Verhältnisse, in welchem die oxydirte Salzsäure zersetzt und das Metall oxydirt wird. Eine salzsaure Manganauflösung, die mit sehr vieler oxydirter Salzsäure verbunden ist, wird zwar durch kohlensaure Alkalien zersetzt; allein der braune oder schwarze Niederschlag, der in diesem Falle entsteht, — (ebenfalls auf Kosten des

Sauerstoffs der oxydirten Salzsäure) — ist reines Oxyd, ohne den geringsten Antheil Kohlensäure. Beide Niederschläge trüben das Kalkwasser nicht im mindesten, wenn man sie in einem kleinen Gasentbindungsapparat mit Säure übergießt, und die Röhre in Kalkwasser leitet.

Das reine kohlensaure Mangan erscheint in Gestalt eines zarten schneeweißen Staubes.

Es ist völlig geschmacklos, verändert sich bei 10—12° nicht leicht an der Luft, und läßt sich daher in verschlossenen Gefäßen sehr gut aufbewahren.

Ich habe gefunden, daß es sehr gut einer Temperatur von 20° R. zur Austrocknung ausgesetzt werden könne, ohne sich dadurch stärker zu oxydiren und Kohlensäure zu verlieren. Da ich nun sehr häufig bei Untersuchungen der Salze dieser Gattung aus der erhaltenen Menge kohlensauren Oxyds das reine Oxyd berechnete, so wählte ich, um alle Inconvenienz, die durch eine größere oder geringere Menge Wasser im kohlensauren Oxyd bewirkt werden könnte, beständig diese Temperatur zur Austrocknung der Niederschläge. Die reinen Alkalien entziehen demselben die Kohlensäure, das weiße Oxyd wird durch den Zutritt der atmosphärischen Luft oxydirt, und erscheint bald als braunes Oxyd.

Im Wasser ist das kohlensaure Mangan als unauflöslich zu betrachten, denn 8 Unzen lösen kaum ½ Gran desselben auf. Auch das mit Kohlensäure angeschwängerte Wasser löset selbst das noch feuchte, eben gefällete, kohlensaure Mangan nur in sehr geringer Menge auf. 8 Unzen des mit der größtmöglichsten Menge Kohlensäure angeschwängerten Wassers nehmen ungefähr 1 Gran davon in sich. Die Kohlensäure als ein Mittel zu wählen, das Mangan aus seinen Auflösungen in Verbindung anderer Stoffe zu scheiden, wie dies von einigen Chemisten vorgeschlagen wird, ist daher höchst zwecklos. — Eben so wenig habe ich je bemerken können, daß reines kohlen-

saures manganhaltiges Wasser sich an der Luft mit einem Häutchen überziehe. Dieser und jener Meinung liegt unstreitig ein Irrthum und eine Verwechselung mit Talkerde zum Grunde. Zersetzt man eine Manganauflösung, in der die Säure vorwaltet, durch kohlensaure Alkalien, und verdunstet die filtrirte Flüßigkeit, sey es an der Luft, oder in künstlicher Wärme, so überzieht sie sich allerdings mit einem Häutchen. Hieraus aber die Eigenschaften des reinen kohlensauren Oxyds, oder die große Auflösbarkeit desselben in kohlensaurem Wasser zu bestimmen, ist unmöglich, denn untersucht man das erzeugte Häutchen genau, so findet man, daß es ein zusammengesetztes Salz aus Kohlensäure, Mangan, dem zur Fällung angewandten Kali und vielleicht auch der Säure sey, welche vorher das Metall aufgelöst enthielt.

Will man daher eine Manganauflösung vollkommen zersetzen, so darf die Säure nicht prädominiren. Nur die neutralisirten Verbindungen sind vollkommen zersetzbar.

Die fetten Oele lösen bei angebrachter Wärme das kohlensaure Mangan auf, und bilden damit eine pflasterartige Masse. Diese Erfahrung machte Scheele zuerst.

Bestimmung der Verhältnißmengen der Bestandtheile des kohlensauren Mangans.

Ich bestimmte zuerst durch Auflösung von 100 Gr. kohlensauren Mangans unter den bekannten Maßregeln den Gewichtsverlust durch die entweichende Kohlensäure. Es ergab sich auf diese Weise ein Gehalt an Kohlensäure von 34,25.

Um nun die übrigen Bestandtheile zu bestimmen, füllete ich eine kleine gut beschlagene Retorte mit kohlensaurem Oxyd, wozu 120 Gran erforderlich waren. Der Hals der Retorte ging in eine kleine Glaskugel, aus der sich die Gasentbindungsröhre erhob; durch Erhitzung bei

Anfangs gelindem, nach und nach aber bis zum Rothglühen der Retorte verstärktem, Feuer, wurde das Gas und das Wasser ausgetrieben. Nach zweistündigem Glühen nahm ich den Apparat aus einander, und bestimmte das Gewicht der erhaltenen Producte. Das Wasser in der Kugel wog 12 Gran, und das in der Retorte verbliebene Oxyd, welches eine grünlichgraue Farbe hatte, 67 Gran.

Zieht man nun das Gewicht des erhaltenen Oxydes und des Wassers von den zur Untersuchung angewandten 120 Gran ab, so erhält man einen Verlust von 41 Gran. Da das aufgefangene Gas während der Destillation reine Kohlensäure war, so geben jene 41 Gran den Kohlensäuregehalt an. Dieses stimmt bis auf ein Minimum mit dem ersten Versuche, nach welchen 100 Gran kohl. Mang. 34,25 Sauerstoff enthalten.

100 Gran bestehen demzufolge aus:

Unvollkommenem Oxyd	55,84
Wasser	10 —
Kohlensäure	34,16
	100.

Das erhaltene grünlichgraue Oxyd löst sich ohne alle Gasentwickelung in Säuren auf, und giebt damit dieselben Verbindungen, als woraus das kohlensaure Mangan gefället worden. Es ist also wohl als die Base der Mangansalze anzusehen, und das weiße Oxyd, das sich für einen Augenblick bei der Fällung mit kaust. Alkal. zeigt, ein Hydrat, oder ein noch mit etwas Säure verbundenes Oxyd.

Verhalten der Schwefelsäure zu dem Mangan.

a) Zum Metalle.

Die Wirkung der concentrirten Schwefelsäure auf das metallische Mangan ist sehr unbedeutend; es erzeugt sich eine beträchtliche Wärme und ein kleiner Theil des

Metalls wird aufgelöset. Mehrere Chemisten sind zwar der Meinung, daß die Auflösung sehr leicht von Statten gehe; allein ich schließe aus sehr guten Gründen, daß deren König nicht mehr völlig regulinisch, sondern mit einem Antheile Sauerstoffs verbunden gewesen sey.

Verdünnt man die Auflösung mit Wasser, so geschieht die Auflösung augenblicklich unter Entwickelung von Wärme und Wasserstoffgas, das einen ganz eigenthümlichen Geruch verbreitet, der dem des stinkenden Asands nicht unähnlich ist. Dieses scheint von einem geringen Antheile Metalls herzurühren, welches das Wasserstoffgas mit sich reißt. Während der Auflösung bemerkt man, daß die Flüßigkeit eine grüne Farbe annimmt, welche verschwindet, so wie sich die Auflösung ihrer Beendigung nähert. Dieser letztere Umstand hängt wahrscheinlich mit der Erzeugung des grünen Oxydes durch die Kohlensäure zusammen.

Die concentrirte Auflösung ist lichte rosenroth gefärbt, mit Wasser verdünnet wird die Farbe unmerklich. Nie habe ich es dahin bringen können, eine farbenlose Auflösung, mithin farbenlose Krystalle, zu erhalten. Wenn also das Metall, welches sich erst auf Kosten des Wassers oxydiren muß, keine farbenlose Auflösung giebt, was ist alsdann von einem in der Schwefelsäure auflösbaren Oxyde zu erwarten?

190 Gran concentrirte Schwefelsäure — von 1,860 spec. Gewichte — erfordern zu ihrer Neutralisirung 100¾ Gran metallisches Mangan. Die filtrirte Flüßigkeit, welche ¾ Gr. schwarzer, glänzender, sehr zertheilter, Kohle im Filtrum hinterließ, gab durch Zersetzung mit kohlensaurem Ammonium *), 205¼ Gr. kohlensaures Mangan: — bei 20° Reaum. ausgetrocknet. —

---

*) Ich habe mich bei dergleichen Fällungen immer überzeugt, ob auch noch Oxyd rückständig wäre. J.

100 Theile kohlensaures Mangan bestehen demzufolge aus:

Metall		48,60
Säure	}	
Wasser	}	51,40
Sauerstoff	}	
		100

b) Zum Oxydul.

Sowohl das reine Oxydul, als das kohlensaure werden von der Schwefelsäure, in welchem Grade der Concentration sie sich auch befinde, vollkommen aufgelöset. Diese Auflösung hat die Beschaffenheit der erstern Verbindung, und was ich jetzt, um Wiederholungen zu vermeiden, von dieser Verbindung sagen werde, gilt auch von jener.

Verdunstet man die neutralisirte Auflösung bei rascher Wärme, so sondert sich das schwefelsaure Mangan in Gestalt eines körnigen Pulvers und zum Theil in krystallinischen Rinden aus der Auflösung, und man erhält während dem Erkalten keine Krystalle. Um sich dieses Salz in regelmäßigen Krystallen zu verschaffen, muß man die gesättigte Auflösung der freiwilligen Verdunstung überlassen. Vorzüglich erreichte ich meinen Zweck dadurch sehr vollkommen, daß ich in die durch schnelle Verdunstung so viel wie möglich concentrirte Auflösung einige Krystalle des schwefelsauren Mangans warf, und dann das Gefäß zur ferneren Verdunstung oben auf meinen Stubenofen in einer Temperatur zwischen 16 — 18° R. stellte. Durch diesen Handgriff brachte ich es dahin, alle Mangansalze — ohne Ausnahme — in regelmäßigen Gestalten zu erhalten.

Die ersten Anschüsse des schwefelsauren Mangan sind allemal schwach rosenroth gefärbt, die letzte Krystallisa-

tion giebt etwas weißes Salz, worin die Säure stark vorwaltet.

Eigenschaften des krystallisirten schwefelsauren Mangan.

Es krystallisiret 1. in sehr breitgedrückten, geschobenen vierseitigen Säulen, vollkommen, oder an den abwechselnden Seitenkanten schwach abgestumpft. Gewöhnlich sind die Krystalle mehr oder weniger mit einander verwachsen; 2. in Rhomben.

Die Krystalle sind vollkommen durchsichtig, von lichte rosenrother Farbe, und haben einen bitterlichen metallischen Geschmack.

An der Luft bei 10° R. sind sie unveränderlich und scheinen sich nicht stärker zu oxydiren; auch dann nicht, wenn man sie in Sauerstoffgas einschließt. Bei 10° R. lösen $2\frac{1}{2}$ Th. Wasser 1 Th. davon auf; im Weingeiste sind sie unauflöslich.

Das specifische Gewicht derselben beträgt 1,834, das des Wassers = 1,000 gesetzt.

Einer Temperatur von 15° R. ausgesetzt werden sie undurchsichtig und weiß.

Erhitzt man die Krystalle in einer beschlagenen Retorte bis zum Glühen, so verlieren sie ihr Krystallisationswasser, und in der Retorte bleibt eine trockene weiße Masse zurück, die sich im Wasser unter Erhitzung auflöset. Dadurch, daß ich den Feuersgrad bis zum Schmelzpunkte der Retorte verstärkte, bewirkte ich eine unvollständige Zersetzung dieses Salzes, es entwich unvollkommene Schwefelsäure, in der Vorlage legte sich etwas eisartige Schwefelsäure an, und in der Retorte blieb schwefelsaures Mangan, mit etwas braunem Oxyde verbunden, zurück.

Die Auflösung des schwefelsauren Mangans in Wasser wird weder durch kleesaures Kali, noch boraxsaures

Natrum zersetzt. Mehrere Chemisten wollen zwar im letzten Falle einen Niederschlag bewirkt haben, der aus boraxsaurem Mangan bestand; allein dieser Niederschlag wird nur dann veranlaßt, wenn das boraxsaure Natrum einen Ueberschuß von Natrum enthält, wie dies mit dem käuflichen Boraxe der Fall ist. — Auch die reine Weinsteinsäure zersetzt diese Verbindung nicht. Verdunstet man eine damit versetzte Auflösung bis zum Krystallisationspunkte, so erhält man prismatische Krystalle, die alle Charactere des schwefelsauren Mangans haben. — Eben so wenig verändern der Galläpfelaufguß, die chrom- und arseniksauren Alkalien die Auflösung.

Durch blausaure, kohlensaure und phosphorsaure Alkalien wird sie zersetzt, und man erhält weiße Niederschläge, die aus Mangan und einer jener Säuren bestehen; schon ein Minimum von Kupferauflösung, die man mit dem Mangan verbindet, verursacht im ersten Falle einen pfirsichblütrothen Niederschlag.

Untersuchung der quantitativen Bestandtheile.

150 Gran wurden in Wasser aufgelöset und in der Wärme durch salzsaure Barytauflösung zersetzt. Der ausgeschiedene schwefelsaure Baryt wurde sorgfältig gesammelt, gewaschen, getrocknet und geglühet. Das Gewicht betrug 148½ Gran. Da nun nach Klaproth's genauen Untersuchungen das Verhältniß der Säure in dem geglüheten schwefelsauren Baryt 0.34 beträgt, so geben jene 148½ Gran 50½ Gr. Säure an.

Die von dem schwefelsauren Baryt befreiete salzsaure Braunsteinauflösung fällete ich durch kohlensaures Kali. Der gesammelte, gut ausgewaschene und bei 20° R. getrocknete Niederschlag wog 83¼ Gran, die, dem obigen Mischungsverhältniß des kohlensauren Mangans nach, 46½ Gr. Oxydul gleich sind.

Da das Fehlende am Ganzen, nemlich 53 Gran, nothwendig im Wassergehalte zu suchen ist, so enthalten 100 Theile schwefelsauren Mangans:

Schwefelsäure	33,66
Oxydul	31
Wasser	35,34
	100.

Verhalten der oxydirten Salzsäure zum schwefelsauren Mangan.

Läßt man einige Stunden oxydirtsalzsaures Gas (ich leitete dies Gas, um es ganz rein zu erhalten, zuvor durch eine sehr verdünnte Kaliauflösung) durch eine Auflösung dieses Salzes treten, so wird ein Theil dieser Auflösung zersetzt; diese Zersetzung geschieht noch stärker, wenn man die Flüßigkeit erhitzt. Es sondert sich ein dunkelbraunes, oder schwarzes Oxyd ab, und in der Flüßigkeit ist freie Säure vorhanden.

Verdunstet man die Flüßigkeit so weit, bis sie beim Erkalten gerinnt, so löst sich das schwarze Oxyd größtentheils wieder auf. Löset man hierauf die trockene Masse in Wasser auf, filtrirt sie, um einen kleinen Theil des schwarzen Oxyds, das sich nicht wieder auflöset, abzusondern, und verdunstet die filtrirte Flüßigkeit nochmals bis zum Krystallisationspunkte, so erhält man röthliche Krystalle, die aus schwefelsaurem und salzsaurem Mangan bestehen. Digerirt man die ganze Masse mit Weingeist, und verdunstet die filtrirte Auflösung, so erhält man kleine Krystalle, die an der Luft leicht zerfließen, in Wasser aufgelöset durch schwefelsaures Silber zersetzt werden, und sich überhaupt wie salzsaurer Braunstein verhalten. Die Mutterlauge von diesen Krystallen ist sehr sauer; sie krystallisiret nicht und wird durch schwefelsaures Silber nicht verändert. Mit salzsaurer Barytauflösung giebt sie einen in Säure unauflöslichen Nieder-

schlag. Diese freie Säure besteht folglich in Schwefelsäure.

Die Theorie dieser Erscheinungen ist einleuchtend: die oxydirte Salzsäure tritt dem Oxydul des schwefelsauren Mangans Sauerstoff ab, wodurch dasselbe unauflöslich wird und als schwarzes Oxyd sich ausscheidet. Dieses wird nachher von der Salzsäure wieder aufgelöst und dadurch salzsaures Mangan gebildet, welches durch die Schwefelsäure nicht zersetzt wird.

Dreifache Verbindung aus Mangan, Ammonium und Schwefelsäure.

Versetzt man eine nicht völlig mit dem Oxyde gesättigte schwefelsaure Manganauflösung bis zum völligen Neutralisationspunkte mit Ammonium, und verdunstet die filtrirte Auflösung nach der vorhin angegebenen Verfahrungsart, so erhält man rosenrothe, durchsichtige, rhomboidalische, sehr mit einander verwachsene Krystalle, welche in feuchter Luft zerfließen, sich im Wasser leicht auflösen, mit Kali übergossen, Ammonium entwickeln, im übrigen sich größtentheils wie das schwefelsaure Mangan verhalten und folglich aus Ammonium, Schwefelsäure und Manganoxydul bestehen.

Das quantitative Verhältniß der Bestandtheile habe ich noch nicht ausgemittelt.

c. Zum schwarzen Oxyde.

Das zu einem unfühlbaren Pulver verwandelte vollkommene Oxyd wird ebenfalls von der concentrirten Schwefelsäure schon in der Kälte aufgelöset. Die Auflösung, in der beständig die Säure vorwaltet, hat eine sehr schöne dunkel violblaue Farbe; mit Wasser verdünnet wird die Farbe lichter, und geht nach und nach in die kermesinrothe und aus dieser in die bluthrothe über. Durch gelinde Verdunstung verändert

sich die Flüßigkeit nicht; bei stärkerer Hitze wird sie wasserhell, das Oxyd wird entsäuert und die Auflösung verhält sich, wie eine gewöhnliche Braunsteinauflösung mit einem Ueberschusse von Säure.

Der Weingeist desoxydirt das aufgelöste Oxyd, denn versetzt man die Flüßigkeit damit und erwärmt sie nur ein wenig, so wird sie völlig wasserhell, ohne etwas abzusetzen, und sie wird nun durch Alkalien mit weißer Farbe gefället.

Die Auflösung des schwarzen Oxydes wird durch reine Alkalien dunkel braun, durch kohlensaure dunkel röthlichbraun, und durch blausaure Alkalien gelblichbraun gefället. Diese Niederschläge werden an der Luft bald dunkler. Der durch kohlensaure Alkalien bewirkte Niederschlag enthält keine Kohlensäure.

Die Auflösung ist nicht krystallisirbar.

Digerirt man einige Stunden das schwarze Oxyd mit verdünnter Schwefelsäure, so erhält man eine amethystrothe Auflösung, in der die Säure vorwaltet. Sie ist nicht zur regelmäßigen Krystallisation zu bringen. Alkalien fällen die Auflösung bräunlich roth, ein Beweis, daß das Mangan darin im stärkeren Grade der Oxydation befindlich ist, als in der neutralen Verbindung.

Einige sehr interessante Versuche, welche Giobert im J. 1790. über diesen Gegenstand in den Mémoires de l'Academie des Sciences de Turin T. V. An. 1790 et 91. f. 23 — 35 *) bekannt machte und zum Beweise dienen, daß die mit dem schwarzen Oxyde behandelte Schwefelsäure dem Oxyde einen Theil Sauerstoff entziehe, sich dadurch in eine oxydirte Schwefelsäure verwandele, einen Theil Oxyd auflöse und dadurch ähnliche Eigenschaften, wie die oxydirte Salzsäure, in Hinsicht auf die Zerstö-

*) Uebers. in v. Crells chem. Annalen St. 9. 1795. S. 257—265.

rung der Pigmente erhalte, habe ich noch nicht mit der gehörigen Sorgfalt wiederholt.

Uebergießt man *) 1 Theil eines reinen schwarzen Manganoxyds mit $1\frac{1}{2}$ Th. concentrirter Schwefelsäure in einer gut beschlagenen Retorte, die mit einem pneumatischen Apparate verbunden ist, so erhält man, nach der bekannten Verfahrungsart schon bei sehr mäßiger, häufiger aber bei bis zum Glühen der Retorte verstärkter, Hitze reines Sauerstoffgas. Man bemerkt hiebei sehr deutlich, daß die Verwandtschaft des unvollkommenen Oxydes zur Säure die Entwickelung des Sauerstoffgases beschleuniget; denn glühet man das schwarze Oxyd für sich, so erhält man bei dem Grade der Hitze, wie im gegenwärtigen Falle, noch kein Sauerstoffgas; auch ist hier das Quantum desselben größer, weil das Mangan bis zum Grade des Oxyduls, in welchem Zustande es in der Säure vollkommen auflöslich ist, entsäuert wird.

In die Kugel geht Wasser über, das mit etwas Schwefelsäure vermischt ist, und in der Retorte bleibt, wenn man das Glühen eine Stunde fortgesezt hat, eine weiße, zum Theil poröse Masse zurück, die sich im Wasser unter Erhitzung auflöset. Diese Auflösung verhält sich genau wie die des metallischen Mangans. Nie ist es mir gelungen, (wie die meisten Chemisten behaupten,) farbenlose Krystalle durch die Verdunstung zu erhalten. Einzeln betrachtet scheinen sie zwar so, in ganzen Gruppen aber sieht man sehr deutlich, daß sie eine lichte rosenrothe Farbe haben. Vielleicht hat die in der Retorte

*) Diesen Versuch stellete Scheele zuerst an. Nach ihm wurde er von mehreren wiederholt. Ich führe ihn darum an, theils weil meine Versuche mich auf einige Bemerkungen führten, die andern Chemisten entgingen, theils weil bisher zu dieser Arbeit nur immer das natürliche Oxyd angewandt wurde. J.

torte befindliche Masse, welche allerdings eine weiße Farbe zeigt, zu dieser Muthmaßung Veranlassung gegeben. Auch diese Methode ist ziemlich anwendbar, das Eisen, welches durch Glühen die Schwefelsäure leicht fahren läßt, von dem natürlichen schwarzen Oxyde zu scheiden *).

So ist das Verhalten der Schwefelsäure bei dem bis zum Glühen der Retorte verstärktem Feuer. Ganz andere Verwandtschaften finden Statt, wenn man die Temperatur bis zum Schmelzpuncte der stark beschlagenen Retorte vermehrt. Dann wird das Salz zersetzt, das Oxydul entzieht der Säure einen Theil Sauerstoff, es verwandelt sich in schwarzes Oxyd, und die Säure entweicht als unvollkommene Schwefelsäure. Ich habe diesen Versuch zwei Mahl wiederholt und jedes Mahl im Halse der Retorte etwas krystallisirte Schwefelsäure, die sich im Wasser unter der bekannten Erhitzung und dem starken Geräusche auflösete, mit etwas Mangan verbunden, erhalten. Wir werden weiterhin sehen, daß auch die oxydirte Salzsäure, wenn man sie durch eine salzsaure Manganauflösung gehen läßt, sehr zum Krystallisiren geneigt sey. Sollten die Metalle wohl zu dieser Krystallisation Veranlassung geben können, und dürfte man, wenn diese Vermuthung bestätiget würde, dadurch nicht einige Aufschlüsse über die immer noch räthselhafte Beschaffenheit des rauchenden Wesens im Vitriolöle erwarten können? **)

Verhalten der schwefeligen Säure zu dem Mangan.

Bis jetzt habe ich diese Versuche nur allein mit dem kohlensauren Oxyde angestellt. Ich leitete reines schwefligsaures Gas in ein Gefäß mit destillirtem Wasser und

*) Man vgl. Fischer in Scherer's Allgem. Journ. der Chemie Bd. 5. S. 531. G.

**) Enthält denn aber letzteres Eisen, wie jene Krystalle Mangan, und waren diese saure Krystalle rauchend? G.

aus diesem in ein anderes, worin kohlensaures Mangan-oxyd, in Wasser zertheilt, befindlich war. Es entstand ein starkes Aufschäumen, das von der entweichenden Kohlensäure herrührte. Nach beendigter Arbeit sonderte ich die stark nach schwefliger Säure riechende Flüßigkeit von dem auf dem Boden des Gefäßes liegenden weißen körnigen Pulver, das, wie ich gleich zeigen werde, schwefligsaures Mangan ist, ab.

Die filtrirte, stark nach brennendem Schwefel riechende, Flüßigkeit wurde verdunstet, die schweflige Säure verwandelte sich nach und nach in vollkommene Schwefelsäure, und die Auflösung verhielte sich jetzt wie schwefelsaures Mangan mit einem Ueberschusse von Säure.

Eigenschaften des schwefligsauren Mangan.

Es erscheint in Gestalt eines weißen körnigen geschmacklosen, im Wasser und Weingeiste unauflöslichen Pulvers.

An der Luft ist es beständig und läßt sich daher sehr gut aufbewahren. Ich habe jetzt schon über drei Wochen eine Portion dieses Salzes in einem kleinen offenen Gefäße im Zimmer stehen, ohne die geringste Veränderung daran bemerken zu können.

Die Schwefel-, Salz- und Salpetersäure entbinden die schwefelige Säure, wenn man das Salz damit übergießt, und man erhält Schwefel-, Salz- oder Salpetersaures Mangan.

Erhitzt man es in einem Schmelztiegel, so entweicht ebenfalls die Säure, und es bleibt braunes Oxyd, das mit Säuren übergossen keinen schwefligsauren Geruch mehr erzeugt.

Um einigermaßen das Verhältniß der Bestandtheile zu erfahren, übergoß ich 50 Gran mit sehr verdünnter Schwefelsäure, versetzte die Auflösung, als keine schweflige Säure weiter entbunden wurde, mit mehrerem Wasser und fällete das Mangan durch kohlensaures Kali.

Die erhaltene Menge gewaschenen und getrockneten kohlensauren Oxyduls betrug 36 Gran, die $20\frac{1}{10}$ Gran Oxydul gleichkommen.

100 Theile enthalten demzufolge:

Oxydul	40,20
Säure / Wasser	59,80
	100,

Verhalten der Salzsäure zum Mangan.

a. Der Säure zum Metalle.

Das Metall wird von der Salzsäure in jedem Grade der Concentration sehr leicht unter Entwickelung von Wasserstoffgas, und wenn die Säure nicht zu sehr verdünnt ist, unter beträchtlicher Erhitzung aufgelöset. Auch hier läßt das Metall etwas Kohle zurück.

Die Auflösung hat concentrirt eine ins Rosenrothe fallende Farbe, und setzt Krystalle ab, von gleicher Farbe.

b. Zum Oxydul.

Das reine Oxydul löset sich in dieser Säure ruhig, und das kohlensaure unter starkem Aufbrausen auf. Sie bilden rosenroth gefärbte Auflösungen.

Wenn gleich alle Chemisten diesem Salze die regelmäßige Krystallisirbarkeit absprechen, so kann ich doch versichern, das salzsaure Mangan in so regelmäßige Krystalle gebracht zu haben, als man dies nur von irgend einem anderen krystallisirbaren Salze erwarten darf. — Um diese Krystallisation zu bewerkstelligen, verschaffte ich mir durch Verdunstung einer salzsauren Auflösung des Metalls bis zur Trockne etwas concretes Salz, warf dieses in eine neutrale und durch Verdunstung in einem cylindrischen Porcellaingefäße bis zu einem sehr schwachen Salzhäutchen concentrirte Manganauflösung, und stellete das Gefäß, wie im vorhergehenden Abschnitte erinnert wurde, einige Tage in eine Temperatur von 20—25°.

Eigenschaften des krystallisirten salzsauren Mangan.

Es krystallisiret in sehr schöne, längliche, dicke vierseitige Tafeln, welche an allen Enden mit zwei Flächen zugeschärft und oft an den Ecken abgestumpft sind. Durch eine starke Abstumpfung der Ecken geht der Krystall in die sechsseitige Tafel über. Sie sind mit einander verwachsen.

Sie haben eine rosenrothe Farbe, sind vollkommen durchsichtig und von einem sehr brennenden, hinterher salzigen Geschmack.

An der Luft zerfließen sie augenblicklich; bei 20° R. kann man sie im verschlossenem Gefäße sehr gut conserviren; in einer Temperatur, die 20° R. etwas übersteigt, verlieren sie ihre Durchsichtigkeit, überziehen sich mit einem weißen Staube, indem sie einen Theil ihres Krystallisationswassers verlieren, ohne jedoch eigentlich zu zerfallen. In einer Retorte stärker erhitzt, zerfließen sie anfangs, verlieren dann ihr Krystallisationswasser, und werden bei einem bis zum Glühen der beschlagenen Retorte verstärktem Feuer größtentheils zersetzt; die Säure geht in die Vorlage über und in der Retorte bleibt eine schwarze, glänzende, krystallinische Masse zurück, die noch etwas Säure enthält *).

Nicht nur das Wasser, sondern auch der Weingeist nehmen davon mehr als gleiche Theile in sich. Die spirituöse Auflösung brennt, in Verbindung eines verkohlbaren Körpers, mit einer lebhaften rothen Farbe, unter Sprühung vieler Funken. Verdunstet man die spirituöse Auflösung langsam, so krystallisiret sie in sehr schöne, dünne, durchsichtige Tafeln, und zuweilen, besonders

*) Dies widerspricht Proust, oben S. 429., wenn nicht etwa in des Vfs. Falle stärkere Hitze war. G.

wenn die Verdunstung rasch geschieht, in sehr feine zusammengehäufte breitgedrückte Nadeln.

Das specifische Gewicht der Krystalle scheint sich zu dem des Wassers = 1,560 : 1,000 zu verhalten.

Im übrigen verhält sich die Auflösung der Krystalle größtentheils wie die schwefelsaure Auflösung.

Die Schwefelsäure zersetzt die salzsaure Auflösung nicht.

Untersuchung des quantitativen Verhältnisses der Bestandtheile.

Ein hundert Gran trockenen krystallisirten salzsauren Mangans wurden in Wasser aufgelöset und so lange mit salpetersaurer Silberauflösung versetzt, als noch ein Niederschlag statt fand. Letzterer wurde durch das Filtrum abgesondert, ausgewaschen, getrocknet und bis zum Schmelzpunkte in einem silbernen Gefäße erhitzt. Das Gewicht desselben betrug 130 Gran. Da nun Klaproth's Versuchen zu Folge 133 Gran eines solchen Hornsilbers $20\frac{1}{2}$ Gran Säure enthalten, so bestimmen jene 130 Gran den Salzsäuregehalt in dem untersuchten Salze auf $20\frac{1}{25}$ Gran.

Nach Ausscheidung des überflüßig zugesetzten Silbers zersetzte ich die salpetersaure Manganauflösung vollkommen durch kohlensaures Ammonium, erwärmte die Flüßigkeit ein wenig, und trocknete den erhaltenen gewaschenen Niederschlag sorgfältig. Sein Gewicht betrug 69 Gran. Hiefür sind $38\frac{1}{2}$ Gran reinen Oxyduls in Rechnung zu bringen.

Da nun das Fehlende der untersuchten 100 Gran salzsauren Mangan im Wasser zu suchen ist, so sind die Bestandtheile folgende:

Oxydul	38,50
Säure	20,04
Wasser	41,46
	100.

Anmerk. Diese Analyse stimmt mit Herrn Bucholz's, dessen Beiträge St. 2., Untersuchung ziemlich genau. Die Methode aber, deren er sich bediente, darf sich wohl nur ein Chemiker erlauben, der ein eben so geübtes Auge hat, als Herr B.

Verhalten der oxydirten Salzsäure zu dem salzsauren Mangan.

Ich lösete 300 Gran salzsaures Mangan in ungefähr 12 Unzen Wasser auf und setzte es 6 Stunden ununterbrochen einem starken Strom von oxydirtsalzsaurem Gas aus. Die Flüßigkeit fing bald an, aufzuschäumen, der Schaum erhob sich nach der Oberfläche, die Auflösung erhielt eine gelbe Farbe und verdickte sich zu einer krystallinischen Masse. Dieses Gestarren machte selbst den Durchgang des Gases beschwerlich. Ich ließ den Apparat, ohne ihn zu verändern, einen Tag ruhig stehen und fand am anderen Tage, daß die Masse zum Theil wieder flüßig geworden, größtentheils aber in lange spießige Krystalle angeschossen war. Bei Eröffnung des Glases entwickelte sich ein so heftiger oxydirtsalzsaurer Geruch, daß er kaum zu ertragen war. Ich brachte das Ganze aufs Filtrum, in der Meinung, dadurch die Krystalle von der Flüßigkeit zu trennen; — die Flüßigkeit lief ab, und ihr folgten die zerfloßenen Krystalle*). Es wird sich aus dem Folgenden ergeben, daß diese Krystalle in oxydirter Salzsäure und salzsaurem Mangan bestanden. Hier findet die Krystallisation der Säure in Verbindung eines Metalles abermals statt. Nie habe ich dies gefunden, wenn ich oxydirte Salzsäure durch eine alkalische Auflösung streichen ließ, und ich glaube

---

*) Die Temperatur während der Arbeit betrug nur 4° R. Die Filtration unternahm ich bei einer Temperatur von 10°. J.

nicht, daß man je die oxydirte Salzsäure bei einer Temperatur von 4° über 0 zum Krystallisiren gebracht hat.

Diese Flüßigkeit wird durch kohlensaure Alkalien bräunlichroth, durch reine Alkalien braun und durch blausaure Alkalien gelbbraun gefället. Die Niederschläge werden an der Luft bald dunkler. Eine gleiche Bewandtniß hatte es mit jenen erwähnten Krystallen, in Wasser aufgelöset. Ob in dieser Verbindung das Mangan wirklich bis zu dem Grade des braunen Oxyds, in welchem die Niederschläge sich zeigen, mit Sauerstoff verbunden ist, oder ob es vielmehr erst während der Fällung der freien oxydirten Salzsäure, die sich schon durch ihren Geruch sehr deutlich zu erkennen giebt, den Sauerstoff entzieht, das ist eine Frage, die ich für jezt noch nicht entschieden habe. Indessen ist leztere Meinung sehr wahrscheinlich.

Verdunstet man die Flüßigkeit, so bemerkt man, daß bald der starke Geruch verschwindet und daß in eben dem Verhältnisse schwarzes Oxyd ausgeschieden wird. Die Flüßigkeit nimmt eine rothe Farbe an, zeigt durch Reagenzien die Gegenwart freier gemeiner Salzsäure, wird durch kohlensaure Alkalien weiß gefället und verhält sich überhaupt, wie eine gewöhnliche salzsaure Manganauflösung mit einem Ueberschusse von Säure. Die oxydirte Salzsäure wird also zersezt, sie tritt dem Oxyde einen Theil Sauerstoff ab und verwandelt sich in gemeine Salzsäure. Bei fortgesetzter Verdunstung fängt die Entwickelung von oxydirter Salzsäure wieder an, das ausgeschiedene Oxyd wird aufgelöset und man erhält die zu diesem Versuche angewandte Quantität salzsauren Mangans ohne Verlust zurück *).

---

*) Ich muß hier noch eine Bemerkung in Betreff des Verhaltens der blausauren Verbindungen gegen Manganauflösungen machen. Frühere Chemiker sagen aus: bald, daß leztere von erstern

Endlich will ich dieser Abhandlung noch ein Paar Worte über ein neues Metall, das ich im sächsischen Graubraunsteinerze gefunden habe, und dessen Identität ich nächstens ausführlicher zu beweisen hoffe, hinzufügen.

Diese Substanz unterscheidet sich von allen bis jetzt bekannten Körpern vorzüglich durch folgende Eigenschaften.

Sie scheint in dem Erze als eine Säure befindlich zu seyn, die durch eine der sogenannten Mineralsäuren ent-

---

weiß, bald daß sie pfirsichblütroth gefället würden. Sie leiteten diese Verschiedenheit von einer im Oxydationsgrade her. Der Verfasser dieser Abhandl. schreibt sie hingegen bloß einem Kupfergehalt des Mangans zu. Indem ich ihn auf Fälle aufmerksam machte, wo man einen Kupfergehalt nicht leicht vermuthen sollte, erwidert er mir und ersucht mich es anzuführen: daß die blausauren Verbindungen, wenn sie nicht hinlänglich gereinigt wären, Kupfer aus dem käuflichen Berlinerblau (indem es mit kupferhaltigem Vitriol bereitet worden) enthalten könnte, wie es ihm vorgekommen sey, und daß daher die reine Manganauflösung als ein Reagens für die Reinheit der blausauren Verbindungen dienen könne.

Mir bleiben indessen doch noch Zweifel übrig. Darf man von Proust annehmen, daß er sich zu seinen chemischen Arbeiten eines reinen blausauren Salzes bediene, und wäre übrigens des Verf's. Behauptung gegründet, so müßte in den Meteorsteinen Kupfer seyn; denn dasjenige, welches Proust in dem Meteorsteine von Sigena fand (S. d. Journ. Bd. 2. S. 16.), gab einen pfirsichblütrothen Niederschlag. Von Schrader in Berlin weiß ich, daß er sich höchst reiner blausauren Salze bedient, und dieser erhielt mit dem Manganes aus den Pflanzenaschen auch pfirsichblütrothe Niederschläge. Indessen ist auch noch wieder anzuführen, was Proust in einer (im folgenden Hefte erscheinenden) Abhandl. über die blausauren Verbindungen sagt: nämlich, daß das blausaure Eisen-Kali das Mangan pfirsichblütroth, das Kupfer kermesinroth; das reinblausaure hingegen ersteres schmutzig gelb, letzteres gelb fälle. Hier gehen beide ziemlich parallel, um in ersterem einen Kupfergehalt vermuthen zu können. Es bedarf also hier zur Entscheidung noch mehrerer vergleichender Versuche.

Die interessante Beobachtung über den Kohlegehalt des Mangans hat Proust ebenfalls gemacht. G.

bunden und verflüchtiget wird. — Unternimmt man diese Operation in Destillirgefäßen, so, daß man der Säure Gelegenheit giebt, sich mit Kali- oder Natrumlauge zu verbinden, so wird sie gebunden und stellet eine kermesinrothe Auflösung dar, die sich an der Luft nicht zersetzt, wie etwa eine alkalische Auflösung von Manganoxyd. Fügt man dieser Verbindung aufs Neue Säure hinzu, und erhitzt sie in einer Retorte, so verflüchtiget sich diese metallische Säure mit einem ganz eigenthümlichen Geruch, und der Rückstand verhält sich alsdann wie eine reine Verbindung der angewandten Säure und des Kali, ohne im geringsten eine jener Eigenschaften zu äußern, die ich jetzt kürzlich angeben werde.

Die kermesinrothe Auflösung, (welche ich als eine Verbindung einer eigenthümlichen metallischen Säure mit einem Alkali betrachte), wird durch Gallussäure, und Galläpfeltinktur castanienbraun gefället.

Blausaure Alkalien bewirken zwar keinen Niederschlag, allein die rothe Farbe verändert sich augenblicklich in eine schön citrongelbe. Durch kohlensaure Alkalien wird sie nicht verändert.

Versetzt man sie mit etwas Weingeist, und erwärmt sie ein wenig, so erhält sie eine grüne Farbe, verbreitet einen ätherischen Geruch, und Alkalien fällen jetzt ein braunes Oxyd aus derselben, das sich in Salzsäure auflöset.

Wenn ich reines Manganoxyd auf eben solche Weise behandelte, so erhielt ich keine der erwähnten Erscheinungen.

Es scheint aber diese Substanz nur in kleiner Menge in dem Graubraunsteinerze vorhanden zu seyn: man muß immer mit Pfunden arbeiten.

18.
Beiträge zur Kenntniß der Mineralkörper.

1.
Ueber die von Clement und Desormes entdeckte Krystallisation des Lasursteins *);
von
Lermina.

So sehr der Lasurstein die Naturforscher von jeher interessirte, so blieben sie doch in Rücksicht seiner Krystallisation zweifelhaft. Hauy sagt in seinem Traité de Mineralogie Vol. 3. S. 149: „Der wahre Charakter dieses Minerals würde sich leichter bestimmen lassen, wenn man es krystallisirt anträfe; dann könnten Mineralogie und Chemie zur Festsetzung dieser Gattung sich verbinden."

Zwei Chemiker, Hr. Desormes, Repetitor an der Polytechnischen Schule, und sein Freund Hr. Clement haben die Wünsche dieses Mineralogen erfüllt.

*) Journal des Mines Vol. 17. (No. 100.) S. 322—323.
B.

Sie haben einen Krystall von Lasurstein entdeckt, den sie mir noch in dem Ganggestein sitzend zeigten, dessen Form sie glauben auf das Dodecaeder mit Rautenflächen zurückbringen zu können. Um ihre Meinung in dieser Hinsicht zu bestättigen, hatte ich nur nöthig, einen dodecaedrischen Granat von derselben Größe dagegen zu halten: ich fand sogleich eine vollkommne Uebereinstimmung, sowohl in der Anzahl, als in der Lage der Flächen und in den ebenen als körperlichen Winkeln.

Der Krystall, wovon hier die Rede ist, hat ungefähr 6 Millimeter, nach der Richtung der großen Diagonale der Rautenflächen gemessen. Sein Bruch trägt die bekannten Kennzeichen des Lasursteins an sich, und mit dem bloßen Auge entdeckt man in seinem Innern das von Hauy angezeigte Gemenge von kohlensaurem Kalk und Schwefelkies. Dieser Krystall ist nebst dem Stücke, wovon er losgeschlagen worden, den Schülern in der Vorlesung über mineralogische Chemie am 8 Floreal von Hrn. Guyton vorgezeigt worden.

Noch muß ich bemerken, daß ich selbst ein Mistrauen gegen die Existenz eines wirklich krystallisirten Lasursteins hegte, und mir daher die Frage vorlegte, ob die Gestalt nicht von einer andern Substanz herrühren, und dies also nur ein Afterkrystall seyn könnte, allein die genaueste Untersuchung ließ mich nichts bemerken, das diese Hypothese hätte unterstützen können, und wahrscheinlich wird ein andrer glücklicher Zufall die erste Beobachtung bestätigen.

Specifisches Gewicht:

des hier beschriebenen Krystalls	2,333
des Lasursteins nach Hauy	2,767 — 2,945
des oben erwähnten Granatkrystalls	3,400
des Granats nach Hauy	3,557 — 4,188.

2.

Ueber den von Hrn. Cocq in Frankreich entdeckten Pinit, nebst der chemischen Analyse desselben *);

von

Drappier.

Beschreibung des Pinits v. Hrn. Cocq.

Lagerstätte.

Die Pinitkrystalle habe ich in einem grauen mit Höhlungen versehenen Feldspathporphyr mit inliegenden Quarzkrystallen gefunden, der einen Theil der Kette von Urgebirgen ausmacht, auf welchen die Vulkane des Departements Puy-de-Dôme aufliegen. Die Pinitkrystalle lassen sich leicht von der Gebirgsart absondern, und lassen einen völlig glatten Eindruck in ihr zurück.

Auch habe ich in der Nähe des Dorfs Saint-Avit, so wie in der Gegend von Pont-Gibaud eine Substanz bemerkt, die mir Pinit zu seyn scheint. An beiden Orten, war sie so wenig characteristisch, daß es mir unmöglich war, sie mit völliger Sicherheit zu bestimmen. Als ich aber von Menat, zwölf Lieues nördlich von Clermont, zurückkam, wurde ich gewahr, daß der Granit dasselbe Ansehen als der seitwärts von Saint-Avit und Pont-Gibaud liegende annahm. Zuweilen war die Farbe des Feldspaths purpurroth, und oft konnte man denselben allein in der Granitmasse bemerken, so daß er einen schönen Porphyr darstellte. Hin und wieder erschien der

*) Journal des Mines Vol. 17. (N. 100.) p. 307—312.
B.

obige graue mit Höhlungen versehene Granit mit den Krystallen, die ich in dieser letztern Gebirgsart bei Saint-Avit und Pont-Gibaud bemerkt hatte. Nach vielem Nachsuchen fand ich endlich sehr vollkommenen Pinit, an welchem die Charactere deutlicher als an dem von Schneeberg wahrzunehmen waren.

Physische Kennzeichen.

Seine Farbe ist grünlich- und schwärzlichbraun. Seine Krystallisation das sechsseitige regelmäßige Prisma, dessen Seitenkanten sämmtlich abgestumpft sind, so daß es zwölfseitig wird. Zuweilen findet man auf jeder Ecke der Grundfläche eine kleine Fläche, welches, so viel mir bekannt, noch nicht am Sächsischen ist bemerkt worden.

Die Oberfläche der Krystalle ist glatt und wenig glänzend: immer ist er matt, und enthält einzelne Glimmerblättchen.

Sein Bruch ist uneben, von feinem Korn, ins Splittrige übergehend *).

Er ist undurchsichtig, zuweilen in dünnen Bruchstücken durchscheinend.

Mit dem Messer läßt er sich schaben und giebt ein hellgraues Pulver; er ist weich, hängt nicht an der Zunge, und fühlt sich etwas fett an.

Die in Auvergne gefundenen Krystalle sind besser erhalten, als die von Schneeberg. Sie zeigen keine erlittene Veränderung und die Reinheit ihrer Gestalt hebt

*) Manche Stücke zeigen deutlich einen Durchgang der Blätter parallel mit den Seitenflächen und der Endfläche des sechsseitigen Prisma's. Hieraus ergiebt sich, daß die primitive Form das sechsseitige Prisma sey, und das integrirende Molekül das gleichseitige dreiseitige Prisma. J. F. D.

allen Zweifel auf, den man haben könnte, daß sie eine neue Art ausmachen.

Analyse von Drappier.

Der vom Ganggestein getrennte und fein gepulverte französische Pinit wird von der Salzsäure angegriffen und entfärbt. Sie löst das Eisenoxyd, welches ihm die Farbe ertheilt, nebst einem Antheile Thonerde auf; da sie aber einen bedeutenden Rückstand läßt, auf welchen sie nicht mehr zu wirken scheint, so glaubte ich einen andern Weg einschlagen zu müssen. Ich nahm also 100 Theile dieser Substanz und setzte sie in einem Platintigel einem halbstündigen Rohglühfeuer aus, worauf ich einen Verlust von 7 p. C. fand. Die 93 übrig gebliebenen Theile wurden mit der dreifachen Menge, durch Alkohol gereinigten, kaustischen Kali drei Viertelstunden in dem Tiegel geglüht, und die geschmolzene Masse hierin vermittelst destillirten Wassers aufgeweicht und aus dem Tiegel gespült. Sie löste sich völlig in Salzsäure auf. Die fast bis zur Trockenheit abgedampfte und dann durch Wasser aufs neue verdünnte Auflösung hinterließ einen weißen Rückstand, der alle Kennzeichen der Kieselerde hatte. Dieser Rückstand betrug, nachdem er sorgfältig gewaschen und stark ausgetrocknet war, 46 Theile des Ganzen.

Der Rest der Auflösung in Salzsäure wurde durch kaustisches Kali zersetzt. Es bildete sich anfangs ein Niederschlag, der sich bei einem Ueberschuß von Alkali bis auf drittehalb Theile Eisenoxyd sogleich wieder auflöste.

Als die alkalische Auflösung durch Säure gesättigt wurde, schlugen sich 40 Theile einer Erde nieder, die alle Kennzeichen der Thonerde hatte. Alle diese Niederschläge wurden erst gewogen, nachdem sie gehörig gewaschen und im Platintiegel bis zum Rothglühen erhitzt worden waren.

Vergleichung der Analysen des sächsischen und französischen Pinits.

	französischer	sächs. nach Klaproth
Kieselerde	46,00	29,50
Thonerde	42,00	63,75
Eisenoxyd	2,50	6,75
Verlust beim Glühen	7,00	
Verlust	2,50	
	100,00	100,00

Vergleicht man die gegenwärtige Analyse mit der von Klaproth angestellten, so könnte man schließen, vorausgesetzt, daß in den Analysen selbst kein Fehler sey, entweder, daß der französische Pinit nicht dasselbe Mineral als der sächsische sey, oder, daß die Mineralien zwar in vielen äußern Kennzeichen und vor allen in der Form übereinstimmen, allein in ihren chemischen Eigenschaften, so wie in dem Verhältnisse ihrer Bestandtheile, verschieden seyn könnten: So sagt Klaproth, daß die Säuren keine Wirkung auf den sächsischen Pinit haben, daß er viel Mühe gehabt habe, ehe Kali auf ihn wirkte, und daß er zwei Mahl es mit demselben habe behandeln müssen, um es völlig aufzuschließen. Derselbe Chemiker scheint kein Wasser in dieser Substanz gefunden zu haben. Diesen Unterschied kann man erklären, wenn man erwägt, daß der sächsische Pinit mehr Thonerde enthält und an der Zunge hängt, während der französische wahrscheinlich wegen des in ihm befindlichen Wassers diese Eigenschaft nicht besitzt.

8.

Ueber die Krystallisation des Datoliths *);

von

Hauy;

nebst einem Zusatze vom Prof. Bernhardi.

Hr. Karsten theilte mir die Nachricht mit, daß man in der Gegend von Arendal in Norwegen ein bisher unbekanntes Mineral entdeckt habe, dem man den Namen Datolith gegeben. Er hatte zugleich die Gefälligkeit, mir von demselben ein krystallisirtes Stück zu übersenden wobei er mich ersuchte, meine Theorie auch auf dieses Mineral anzuwenden. Dieses Geschenk war mir um so werther, da es mir einen neuen Beweis von der Freundschaft gab, mit welcher dieser berühmte Gelehrte mich beehrt.

Die Krystalle des Datoliths haben ein gerades Prisma mit rautenförmigen Grundflächen (4te Tafel Fig. 1.), dessen Seitenflächen unter Winkeln von 109° 28′ und 70° 32′ zusammenstoßen, zur primitiven Form **). Die Durchgänge der Blätter sind nur bei hellem Lichte zu bemerken. Die Gestalt der Krystalle ist ein gerades zehnseitiges Prisma (4te Tafel Fig. 2.), an welchem im Umfange jeder Grundfläche zwei Ecken durch die Flächen hh′ verdrängt sind ***).

Seit

*) Journal des Mines, Vol. 19. (N. 113. Mai 1806.) p. 362 —364. B.

**) Die große Diagonale der Grundfläche verhält sich zur kleinen wie $\sqrt{2}:1$, und die Hälfte dieser großen Diagonale zur Kante H, wie $\sqrt{3}:\sqrt{5}$. H.

***) Zur Beobachtung des Durchgangs der Blätter habe ich mich kleiner Stücke bedient, die ich von der nicht krystallisirten Masse

Sein Zeichen ist ${}^{3}G^{3}\ M\ {}^{1}H^{1}\ P\ \overset{x}{E}$.
$\quad n \quad M \quad f \quad P\ h$

Maße der vorzüglichsten Einfallswinkel von f auf P 90°; von M auf M′, 109° 28′; von n auf f 125° 16′; von n auf M 160° 32′; von n auf die hinterwärts gelegene anstoßende Seitenfläche, 109° 28′; von f auf M, 144° 44′; von h auf P, 127° 45′.

Die Krystalle sind weißlich und durchscheinend. Ihr specifisches Gewicht habe ich nicht bestimmen können. Sie ritzen den Flußspath. Die Bruchstücke werden schon im Kerzenlichte matt weiß und zwischen den Fingern zerreiblich. An dem Stücke, welches ich von Hrn. Karsten erhielt, sitzt ein grünlicher blättriger Talk an.

Derselbe Gelehrte theilte mir zugleich das Resultat der chemischen Analyse mit, welche Klaproth damit vornahm. Der Datolith enthält in hundert Theilen 35,5 Kalk, 36,5 Kieselerde, 24,0 Boraxsäure, 4,0 Wasser *).

Die ausgezeichnete, von allen bekannten übrigen Grundgestalten verschiedene, primitive Form beweiset nebst der chemischen Analyse, daß der Datolith eine eigene Gattung ausmacht. Schon die Entdeckung des berühmten Chemikers zu Berlin, daß der Topas Flußspathsäure enthalte, gab mir Anlaß, die Ordnung der erdigen säurehaltigen Mineralien in zwei Abtheilungen zu trennen, de-

---

Masse des Stücks losgeschlagen hatte; denn da auf demselben nur wenige Krystalle befindlich waren, so mußte ich sie schonen. Es ist daher nur wahrscheinliche Vermuthung, daß die Durchgänge der Blätter mit den Flächen MM′ und nicht mit nn′ parallel laufen. Sie stoßen nämlich beide unter gleichen Winkeln zusammen, indem sowohl der Winkel, welchen die Fläche n mit der an sie gränzenden aus demselben Gesetze entspringenden bildet, als derjenige, unter welchen sich die Flächen MM′ vereinigen, 109° 28′ beträgt; wie aus der mathematischen Bestimmung der primitiven Form folgt. H.

*) S. N. allg. Journ. d. Chem. Bd. 6. S. 107. fg. G. Journ. für die Chem. und Phys. 3 B. 3 H.

ren erste die Mineralien mit einfacher Basis, die zweite die mit doppelter Basis begreift. Die letztere enthielt bisher nur eine Gattung, nämlich Kieselerde und Alaunerde, und eine einzige Art unter dem Namen, thonerdehaltige flußspathsaure Kieselerde (silice fluatée alumineuse) oder Topas *).

Klaproth, dessen obenerwähnte Entdeckung Veranlassung zu der neuen Abtheilung gab, bereicherte sie zugleich mit einer neuen Gattung, die man Kalk und Kieselerde überschreiben kann. Sie enthält eine einzige Art nämlich, den kieselerdehaltigen boraxsauren Kalk. Die Abänderung der Krystallisation, welche ich beschrieben habe, mag sexdecimaler (Chaux boratée siliceuse sex-décimale) heißen.

Zusatz

vom

Prof. Bernhardi.

Man erlaube mir, hier die Beschreibung zweier andern Krystallisationen dieses neuen Minerals, welche ich besitze, herzusetzen.

Die eine nenne ich äquivalenten Datolith, weil die Exponenten der Decrescenzen an den Kanten den an den Ecken erfolgenden gleich sind. Diese Varietät unterscheidet sich von dem sexdecimalen dadurch, daß auf jede Ecke der Grundgestalt eine Fläche schief aufgesetzt ist, die mit der Fläche h unter einem sehr stumpfen Winkel zusammenstößt. Man sehe 4te Tafel Fig. 3. Ihr Zeichen ist: $^{3}G^{3}\ M\ ^{1}H^{1}\ P\ \overset{1}{E}\ E^{3}{}^{3}E$
$\quad n\ \ M\ \ f\ \ P\ h\ \ x$

*) Man sehe das von Lucas, dem Sohne, herausgegebene Tableau méthodique des espèces minérales. Paris 1806. p. 251.

H.

Die andere (Fig. 4.) heißt nicht unschicklich amphi-decaedrischer Datolith, da diese Varietät nach zwei Richtungen im Umfange zehnseitig ist. Es sind zur vorigen Varietät noch andere Flächen hinzugekommen, die auf die Ecken E aufgesetzt sind. Ihr Zeichen ist ${}^{3}\underset{n}{G}{}^{3}\ \underset{n}{M}\ {}^{1}\underset{f}{H}{}^{1}\ \underset{P}{P}\ \underset{h}{\overset{1}{E}}\ \underset{k}{\overset{2}{E}}\ \underset{x}{E}{}^{33}E$.

Maße der vorzüglichsten Einfallswinkel:
von x auf n: 162° 27′
— — — M: 155° 19′
— k — h: 160° 32′
— — — P: 147° 13′.

Nähme man statt der Flächen M die Flächen n für die Flächen der primitiven Form an, so würden die Gesetze für f, h, k dieselben bleiben, dagegen M in ${}^{3}H^{3}$, und x in $\overset{\frac{2}{4}}{B}$ umzuändern seyn.

4.

Ueber den Zoisit *);

von

Haüy.

Seit mehreren Jahren habe ich von verschiedenen Seiten ein Mineral erhalten, das sich in Kärnthen, Salzburg, Tyrol, im Wallliserlande und anderwärts mehr findet. Die mechanische Theilung desselben gab mir die primitive Form des Epidots, nämlich die eines geraden

32*

*) Journal des Mines. Vol. 19. (No. 113. Mai 1806.) p. 365 —366. B.

rhomboidalen Prisma's, dessen Seitenflächen sich unter 114° 37′ und 65° 23′ vereinigen. Es hat überdies dasselbe specifische Gewicht und denselben Grad der Härte. Die Krystalle, welche ich beobachtete, besaßen sämmtlich keine Endflächen und stellten gewöhnlich sechsseitige Prismen vor; vier Flächen derselben entsprachen den Flächen der primitiven Form, und die zwei andern entstanden durch eine einfache Decrescenz an einer der Seitenkanten. Mehrentheils sind die Prismen mehr walzenförmig und mit Furchen durchzogen, die ihre Form unbestimmbar machen; manche sind rhomboidalisch und sehr breit gedrückt. Ich sahe von derselben Substanz Massen, welche eine Anhäufung von unregelmäßig zusammengehäuften Cylindern darstellten, und aus welchen man beim Zerschlagen sechsseitige Prismen erhielt, die sich sehr leicht von der sie umgebenden Masse absonderten. Die Farbe ändert zwischen grau, röthlich gelb und braun ab. Die grauen Stücke haben auf dem Bruche ein perlmutterartiges Ansehen, und zeigen beim Kerzenlichte einen sehr lebhaften Glanz.

Das Resultat der Analyse, welche Laugier mit einem Stücke aus Wallis, welches ich ihm als Epidot mittheilte, vornahm, stimmt völlig mit der des Epidots von Oisans durch Descotils, so wie des von Arendal (Acanticone) durch meinen berühmten Collegen Vauquelin überein *).

Genaue vor kurzem eingezogene Nachrichten haben mich überzeugt, daß diese nämliche Substanz, welche ich in meinen letzten Vorlesungen als eine bloße Varietät des Epidots betrachtete, diejenige sey, aus welcher der be-

*) Laugier hat diese drei Resultate in dem 27sten Hefte der Annales du Muséum d'histoire naturelle S. 153. zusammengestellt. H.
Man sehe sie im N. allgem. Journ. der Chemie, Bd. 4. S. 536—538. G.

rühmte Werner eine eigene Art macht, die er, zu Ehren des Barons von Zois, Zoisit nennt *). Die Besitzer meines Traité de Minéralogie und des von Hrn. Lucas, dem Sohne, besorgten Supplements **) können diesen neuen Namen der Synonymie des Epidots nach Acanticon und Thallit beifügen ***).

5.

Beschreibung des Peridot-Idocrases und vier anderer neuen Steinarten, des Succinits, Mussits, Alalits und Topazolits.

(Vorgelesen in der Gesellschaft d. Wissensch. zu Turin, den 1. August 1805.) ****);

vom

Prof. Bonvoisin in Turin.

Verschiedene Gelehrte haben schon unsere Alpen in mineralogischer Hinsicht untersucht; aber alle besuchten nur einzelne Striche derselben; keiner stellte bisher regelmäßige Wanderungen in alle Gegenden unsers Gebietes an, um zur vollkommnen Kenntniß seiner Steinarten zu gelangen, so daß manche Gegend in dieser Hinsicht noch gänzlich unbekannt war. Diese Bemerkung bewog mich zu dem Entschlusse, mit aller möglichen Aufmerksamkeit und Genauigkeit so viel Piemontesische Alpen, als ich nur konnte, zu bereisen.

---

*) Man sehe das Magasin encyclopedique oder Journal des Sciences et des Arts, Avril 1806. p. 396. H.

**) Die gegenwärtige Varietät ist in diesem Supplemente S. 274. aufgeführt. H.

***) Man vergl. hier Bernhardi in diesem Journale Bd. 1. S. 197. G.

****) Im Auszuge aus dem Journal de Physique, Tome LXII. (Mai 1806.) P. 409—428. B.

Sorgfältig bemerkte ich die Lagerstätte der entdeckten Mineralien; andere unterwarf ich einer chemischen Analyse. In der letzten Zeit kam mir bei meinen schon vorwärts gerückten Jahren ein junger Mann von 24 Jahren, Namens Dominico Perotti, sehr zu Statten; der, von Jugend auf ans Steigen gewöhnt, die steilsten Orte nicht unwegsam fand.

Meine Reisen in die Piemontesischen Alpen denke ich, sobald als ich meine mineralogischen Bemerkungen werde völlig berichtigt und ergänzt haben, herauszugeben. Die Reise, welche ich in die Thäler von Lans machte, ist bereits geendigt, und soll hoffentlich noch vor Ablauf dieses Jahres erscheinen. Einstweilen lege ich der Akademie die Beschreibung mehrerer neuen Mineralien vor, namentlich die des Succinits, des Mussits, des Peridot-Idocrases, des Alalits und des Topazolits.

Succinit.

Der Succinit hat auf den ersten Blick viel Aehnlichkeit mit Bernstein und Colophonium. Er besteht aus rundlichen unregelmäßigen Stücken von der Größe einer Erbse bis zu der einer Bohne, selten aus größern. Sie liegen auf und in einem blättrigen und serpentinartigen Gestein, zuweilen in wahrem Serpentin, theils einzeln, theils zusammengehäuft, so daß zuweilen eine Anzahl an einander gedrängter Krystalle eine Schicht in dieser Gebirgsart bildet.

Ihre Farbe ist gelb, und zwar fast honiggelb.

Aeußerlich besitzen sie keinen Glanz.

Der Bruch ist uneben und glänzend. Die Bruchstücke sind unregelmäßig, scharfkantig und fast vollkommen durchsichtig.

Unter dem Hammer ist er leicht zersprengbar, und zu Pulver zu zerreiben.

Am Stahle giebt er kein Feuer, er wird vom Glase geritzt, und ritzt selbst den Kalkspath.

Vor dem Löthrohre giebt er ein schwärzliches Glas.

Er findet sich auf einem der Wege, auf welchem man aus dem Thale Viu, dem linken der drei Lansischen Thäler, in das mittlere, das Thal Ala, geht, an der Abendseite des Berggipfels Calcante.

M u s s i t.

So nenne ich ein wahrscheinlich noch unbekanntes Mineral, von seinem Fundorte, der Gebirgsebene Mussa, die so reich an seltenen Mineralien ist.

Der Mussit kömmt in ziemlich langen zusammengehäuften rhomboidalen Prismen vor, deren stumpfe Winkel zugerundet sind, und die sich mit einer rhomboidalen Fläche endigen. Sowohl die ebenen als convexen Flächen sind in die Länge gestreift und glänzend, von Perlmutterglanz Sie sind zuweilen zwei bis drei Millimeter breit, und zwei bis drei Centimeter lang.

Ihre Farbe ist graulichweiß, zuweilen ins Apfelgrüne übergehend. Mehrentheils sind sie undurchsichtig, zuweilen durchscheinend, oft fast vollkommen durchsichtig.

Die Krystalle sitzen mehrentheils auf einem graulichen Gestein, das von derselben Natur zu seyn scheint, und Sandsteine ähnlich sieht. Gewöhnlich entspringen mehrere auf einer Stelle, so daß sie sich daselbst berühren, und dann in paralleler oder divergirender Richtung fortlaufen. Zuweilen sind sie in Büschel zusammengehäuft. In beiden Fällen sind sie nicht immer gerade, sondern oft verschiedentlich gekrümmt. Oft bemerkt man, daß die Krystalle mit ihren Enden in einen weißen körnigen Kalkstein eingewachsen sind, der sich in den Zwischenräumen des grauen Gesteins findet; diese sind dann meist deutlicher, größer, glänzender und von schönerer grauer

oder grüner Farbe. Sie liegen auch zuweilen völlig lose in dieser Kalkmasse.

Die Endfläche der Mussitkrystalle scheint durch den Querbruch entstanden zu seyn, der durch kleine Risse angedeutet wird, denn sie zerbrechen leicht in der Richtung dieser Fläche; und die Fläche des Querbruchs ist immer eben und glänzend.

Sie sind mäßig hart; sie ritzen das Glas nicht, werden aber auch nicht von ihm geritzt.

Vor dem Löthrohre schmelzen sie zu einem graulichen Glase.

Sie finden sich zuweilen in Gesellschaft von metallischen Substanzen, vorzüglich in der des Eisenglanzes.

Der Fundort ist der sogenannte schwarze Felsen, der auf der linken Seite der Gebirgsebene Mussa 25—30 Toisen hervorragt. Er besteht aus Serpentin, welcher in einer Höhe von 8—10 Toisen von einem Gange durchsetzt wird, dessen Hauptmasse ein graulisches Gestein ausmacht, welches vielleicht schuppiger Prehnit ist. Dieser Gang ist nur einige Fuß mächtig, und zeigt hier und da Spalten, in welchen sich der Mussit findet.

Peridot-Idocrase.

In einem der Berge der Gebirgsebene Mussa habe ich noch eine neue Substanz angetroffen, welche ich zu dem nicht-vulkanischen Peridot, zu Hauy's Idocrase, Werner's Vesuvian, Delametherie's Hyacinthine zählen zu müssen geglaubt habe. Sie ist von nicht sehr dunkellauchgrüner Farbe, zuweilen nur durchscheinend, ja fast undurchsichtig, zuweilen fast vollkommen durchsichtig und glänzend.

Sie kömmt in deutlichen Krystallen von verschiedenen Abänderungen vor; oft in rechtwinkeligen Prismen, auf welche eine vierseitige Pyramide mit abgestumpfter Endspitze aufgesetzt ist. Zuweilen sind mehrere büschelförmig

zusammengehäuft. Die regelmäßigen Prismen sind sehr oft ziemlich durchsichtig, und können geschliffen zu Ringsteinen gebraucht werden. Die Farbe dieser geht zuweilen ins Hyacinthrothe über. Der derbe Peridot-Idocrase ist meist undurchsichtig.

Er ist hart, giebt am Stahl Feuer und ritzt das Glas. Vor dem Löthrohre schmilzt er leicht mit Schäumen, wie der Vesuvian.

Sein Fundort ist die Testa Ciarva, ein anderer Felsen, der auf der rechten Seite der Gebirgsebene Mussa dem schwarzen Felsen gegenüber liegt. Er besteht ebenfalls aus Serpentin, und wird in einer Höhe von 10 — 15 Toisen von einer Lage derben Peridot-Idocrases durchsetzt. In dieser finden sich hin und wieder Spalten, worin die regelmäßigen Krystalle dieser Substanz, zuweilen auch edle Granaten vorkommen.

Außerdem findet man auch dasselbe Mineral in einem höher liegenden Berge auf der Abendseite der Testa Ciarva, Namens Ciarmetta.

Alalit.

So nenne ich bisher noch unbeschriebene Krystalle, die sich in dem mittlern der Thäler von Lans, in dem Thale Ala finden.

Der Alalit kömmt gewöhnlich in rechtwinkeligen Prismen vor, die sich in eine vierseitige Pyramide endigen, deren Spitze abgestumpft ist. Zuweilen sind die Rauten der Pyramide abgestumpft, und noch andere Flächen auf jede Ecke aufgesetzt. Zuweilen zeigt sich keine deutliche Endfläche. Meist sind zwei Seitenflächen größer als die übrigen, zuweilen sind sie sämmtlich von gleicher Größe.

Die in Prismen krystallisirten Alaliten sind gewöhnlich farbelos und fast völlig durchsichtig, zuweilen etwas ins Grünliche fallend. Oft sind sie auch weniger durch-

sichtig und weiß, besonders nach ihrem untern festsitzenden Theile zu. Man findet Krystalle, die 3 — 10 Millimeter dick sind, und ihre Länge ist gewöhnlich noch einmal so beträchtlich.

Die Alaliten sind allezeit in die Länge gestreift, und selbst die durchsichtigen scheinen mir aus Fasern zusammengesetzt zu seyn.

Sie sind nicht hart, denn sie lassen sich vom Glase ritzen.

Vor dem Löthrohre schmelzen sie zu einem Glase von derselben Farbe, erfordern aber, um zu schmelzen, große Hitze.

Man findet die Alaliten auf dem eben erwähnten Berge Ciarmetta meist mit edlen Granaten gemengt. Daselbst findet man auch an einem Gange eine weiße Substanz, welche derber Alalit seyn möchte.

Topazolit.

Ich habe diesen Namen einem Minerale gegeben, das in rautendodecaedrischen Krystallen von der gelben Farbe des Topases vorkömmt.

Gewöhnlich sitzen sie auf demselben Gestein, wie die Mussiten in kleinen Drusen, auch findet man sie mit diesen in ebendemselben Gange am schwarzen Felsen.

Man kann mehrentheils nur sechs ihrer Flächen deutlich sehen, welche sehr glatt und glänzend sind. Die größten Krystalle sind von der Größe einer Kichererbse, die kleinen von der eines Stecknadelkopfs und noch kleiner. Zuweilen geht die topasgelbe Farbe derselben ins Honig- und Weingelbe über. Man findet deren, die fast weiß, nur etwas wenig strohgelb gefärbt sind; andere fallen ins Grünliche, ja manche sind vollkommen smaragdgrün.

Ihr Bruch ist uneben und splittrig, ihre Bruchstücke sehr scharfkantig; der Strich weißlich.

Sie sind so hart, daß sie am Stahle Funken geben. Sie lassen sich mit Quarz und der Feile nur schwer ritzen, und ritzen selbst das Glas.

Sie sind nicht sonderlich schwer zersprengbar.

Durch zweistündiges Rothglühen in einem Silbertiegel erlitten sie keine Gewichtsverminderung; auch wurde ihr Glanz und ihre Durchsichtigkeit nicht verändert; nur ihre Farbe wurde dunkel honiggelb, etwas ins Grüne ziehend.

Bei der chemischen Analyse derselben fand ich in 100 Theilen 37 Kieselerde, 29 Kalk, 2 Thonerde, 4 Beryllerde, 25 Eisen, 2 Braunstein *).

Nachtrag zu dem vorhergehenden Aufsatz;

von

Delametherie.

Der gelehrte Verf. dieses Aufsatzes hatte nicht Zeit, eine genaue Beschreibung der Krystallisationen der von ihm entdeckten Substanzen zu geben, und ihre Winkel auszumessen; er hat mich daher gebeten, dieses nachzutragen, und mich durch schöne Stufen in den Stand gesetzt, es zu leisten. Um seinen Wunsch zu erfüllen, will ich hier kürzlich die Formen, welche ich beobachtete, beschreiben, in der Erwartung, daß er selbst eine ausführlichere Beschreibung derselben bekannt machen werde.

1. Der Succinit kömmt beständig in kleinen rundlichen und kugelförmigen Stücken, niemals in regelmäßiger Gestalt vor. Er hat einige Aehnlichkeit mit manchen Vesuvianen. Der bedeutendste Unterschied, welchen ich

---

*) Dieses Resultat scheint aber, dem Detail der Analyse nach zu urtheilen, unsicher zu seyn. Von der Beryllerde heißt es: „—, j'ai encore séparé 4 grains d'une autre terre d'un goût douceâtre, qui étoit de la glucine." G.

bemerkte, war der, daß die Vesuviane vor dem Löthrohre leichter schmelzen, als jene, und ein Glas von derselben Farbe geben, da man von jenen ein schwärzliches erhält.

2. Der Mussit krystallisirt in schiefen rhomboidalen Prismen; die Krystalle sind aber zu klein, um die Winkel auszumessen.

3. Der Peridot-Idocrase krystallisirt regelmäßig. Unter den schönen Exemplaren, welche mir der Verf. mitgetheilt hat, habe ich nur Vesuviane und keinen Peridot (Chrysolith) bemerkt. Uebrigens kömmt er ungefähr in denselben Krystallformen als der gewöhnliche Vesuvian vor.

4. Der Thallit (Epidot) aus den Thälern von Lans bietet eine interessante Abänderung der Krystallisation dar. Das Prisma ist gerade, und seine Spitze glänzend. Die Fläche, wodurch die Spitze der Pyramide abgestumpft wird, hat alle andern verdrängt. Es giebt indessen Krystalle, welche ihre Pyramiden behalten haben.

5. Der Alalit krystallisirt regelmäßig in verschiedenen Abänderungen.

a. Rechtwinkeliges, gewöhnlich ungleichseitiges Prisma, mit vierflächiger, auf die Kanten des Prisma's aufgesetzter Zuspitzung. Einfallswinkel von der Seitenkante des Prisma's auf die Zuspitzungsfläche 145°; von der Seitenfläche des Prisma's auf ebendieselbe 129° und 113°.

b. Die vorhergehende Abänderung, auf deren Zuspitzungskanten vier neue Flächen aufgesetzt sind.

c. Die Zuspitzung scheint an ihrer Spitze zuweilen durch eine kleine Fläche abgestumpft zu seyn. Sie hat dann neun Flächen.

d. Die Zuspitzung hat vier neue kleine Flächen erhalten, die die Ecken des Prisma's abstumpfen, und nebst den Zuspitzungsflächen der ersten Abänderung auf dessen Kanten aufgesetzt sind.

e. Das Prisma ist oft an seinen Kanten abgestumpft oder zugeschärft, so daß es achtseitig und zwölfseitig wird.

Einige Krystalle sind an beiden Enden zugespitzt.

6. Der sechs und dreißigflächige Granat. Die Alalitkrystalle finden sich oft auf Zusammenhäufungen von sechs und dreißigflächigen Granatkrystallen. Diese Granaten zeichnen sich durch ihre schöne rothe Farbe aus, in welcher Hinsicht sie sich denen von Dissentis nähern.

7. Der Topazolit krystallisirt wie der Granat, in Dodecaedern mit Rautenflächen. Ueberhaupt ist er diesem sehr ähnlich.

6.

Ueber den Diopsid; eine neue von Hauy bestimmte Art Mineralien, welche Bonvoisin's Mussit und Alalit begreift *);

von

Tonnelier,

Aufseher im Cabinet des Conseil des Mines.

Kennzeichen des Diopsids.

Spec. Gewicht: 3,2374 Kilometer. Das Glas nicht oder doch nur sehr schwach ritzend, wohl aber den Flußspath; vor dem Löthrohre zu einem graulichem Glase von derselben Farbe schmelzend. Primitive Form: rechtwinkliges vierseitiges Prisma (4te Tafel Fig. 1.) mit schiefaufgesetzten Grundflächen, so daß der Einfallswinkel der Diagonale, welche von A nach O geht, auf die Kante H

*) Journal des Mines, Vol. 20. (No. 115. Juillet 1806.) p. 65—74. B.

107° 8′ beträgt. Das Prisma ist in der Richtung der Diagonalen seiner Grundflächen sehr deutlich theilbar; fast eben so deutlich parallel mit seinen Grundflächen, weniger hingegen in der Richtung der Flächen MM.

Zieht man von O eine senkrechte Linie auf die H gegenüberstehende Kante, so ist das Verhältniß derselben zu der Linie, welche von dieser Kante nach A zu abgeschnitten wird, wie $\sqrt{21} : \sqrt{2}$, und dieses abgeschnittene Stück beträgt $\frac{1}{3}$ der Linien G, H.

I. Abänderung der bestimmbaren Formen.

Die zwei vorzüglichsten von Hauy angezeigten sind:

1. Primitiver D. (D. primitif). Abänderung von Bonvoisin's Mussit (Fig. 1.). Man muß sich hüten, mit den natürlichen Grundflächen dieser Abänderung die Durchgänge der Blätter in derselben Richtung zu verwechseln.

2. Didodecaedrischer D. (D. didodecaèdre) Fig. 2. Zwölfseitiges Prisma, auf dessen beide Enden sechs Flächen so aufgesetzt sind, daß sie zwei und zwei über einander liegen. Das Zeichen dieser Krystallisation ist: ${}^{1}G^{1}\ M\ {}^{3}H^{3}\ {}^{1}H^{1}\ \overset{4}{O}\ \overset{1}{E}\ \overset{2}{E}\ P.$

$s\ \ M\ \ x\ \ r\ \ n\ \ t\ \ l\ \ P$

Einfallswinkel von M	auf	M	90°	
r	—	M	135°	
s	—	M	135°	
p	—	r	107°	8′
n	—	r	137°	12′
l	—	s	145°	53′
l	—	p	124°	7′
t	—	s	161°	16′
x	—	r	153°	26′
l	—	M	134°	86′

l auf die hinterwärts gelegene anstoßende Fläche 117° 35′.

Diese Krystallform hat Aehnlichkeit mit derjenigen, welche Delametherie als regelmäßig krystallisirten Alalit beschrieben hat. Hr. D. hat gefühlt, daß, um einen Krystall gehörig zu bestimmen, es nicht hinreichend sey, die Anzahl und Lage seiner Flächen anzugeben, daß man im Gegentheil auch die Einfallswinkel ausmessen müsse; daß, wenn er blos die Anzahl der Flächen des Prisma und seine Zuspitzung anzeigte, er ein sehr unvollkommnes Bild von der Krystallform lieferte, indem sie mehrern gemeinschaftlich seyn könnte. Da er indessen die Winkel nicht berechnet, sondern sie blos durch Hülfe des Winkelmessers bestimmt hat, wodurch sie nur ungefähr geschätzt werden können, so hat er sich nicht gehörig gegen die Gefahr gesichert, welcher sich dann der Krystallograph aussetzt, nämlich Winkel anzugeben, die gegen die Principien der Geometrie sind. Denn hat man einmahl gefunden, daß die Flächen M unter einem rechtem Winkel zusammenstoßen und sind die Einfallswinkel von l auf M und s gegeben, so folgt der auf die an s stoßende Fläche von selbst. Berechnet man diese nach den übrigen Angaben Delametherie's, so findet man, daß die Ausmessung durch den Winkelmesser um mehrere Grade unrichtig ist.

Obgleich der Diopsid noch nicht chemisch analysirt ist, so trägt Hauy doch kein Bedenken, ihn als eine eigene Art aufzustellen *). So klein die Anzahl der ange-

---

*) Der Diopsid wird seine Stelle unmittelbar nach dem Pyroxen einnehmen, weil die primitive Form desselben einige Aehnlichkeit mit der seinigen hat. Bei beiden Arten ist sie ein vierseitiges Prisma, allein beim Diopsid ist es rechtwinkelig, beim Pyroxen sind die Seitenflächen unter 92 und 88 Grad zusammengefügt. Ueberdies theilt sich die primitive Form des Diopsids in der Richtung der beiden Diagonalen seiner Grundflächen, da die des Pyroxens nur parallel mit der großen Diagonale theilbar ist. T.

gebenen Kennzeichen ist, so ist sie doch gerade hinreichend, um diese Behauptung zu bestätigen, weil sie unter allen am sichersten die wesentliche Verschiedenheit der Mineralien bestimmen. Die durch mechanische Theilung erhaltene primitive Form ist von allen andern bekannten hinreichend verschieden; und zeichnet sich besonders durch die zwei verschiedenen Formen, welche sie darbietet, aus, nämlich einmal durch das rechtwinkelige vierseitige Prisma, und zweitens durch die Rautenflächen, welche auf die Seitenflächen des Prisma schief aufgesetzt sind. Dieser Umstand hat Hauy veranlaßt, dem Mineral den Namen Diopsid beizulegen.

II. Unbestimmbare Formen.

3. Breitgedrückter und blättriger D. (D. comprimé et laminiforme *)). Während sich Hauy mit der Krystallisation dieser neuen Art beschäfftigte, entdeckte Hr. Tondi, ein vortrefflicher Mineralog, der beim Museum angestellt ist, indem er die von Bonvoisin übersandte Sammlung durchsah, diese Varietät unter Stufen, welche zu einer andern Art gelegt waren. Hauy hat an derselben das nämliche Gefüge bemerkt.

4. Walzenförmiger D. (D. cylindroïde) in gestreiften Prismen.

5. Derber D. (D. compacte). Untersucht man die Krystalle des Mussits genau, so bemerkt man, daß sie in eine derbe Masse übergehen, welche ihnen als Ganggestein dient. Die Farbe derselben ist die nämliche, nur oft etwas schwächer, und es ist nicht zu verkennen, daß sie dieselbe Substanz, nur in einem weniger vollkommnen Zu-

*) Diese Abänderung der Form entspricht derjenigen, welche Werner strahlig nennt. T.

Zustande der Krystallisation sey, so wie es schon Bonvoisin vermuthete.

III. Vom Lichte herrührende zufällige Eigenschaften.

Farbe: grünlich grau, grünlich weiß, gelblich weiß. Durchsichtigkeit: durchscheinend — undurchsichtig.

Die Krystalle des Mussits sind klein, länglich, meist undurchsichtig. Viele sind gekrümmt und stellen die primitive Form nur undeutlich dar. Die Krystalle des Alalits sind insgemein größer, durchscheinend und grünlich weiß. Sie finden sich in Gesellschaft von primitiven und entkanteten Granaten, wovon die erstern grün oder blaßgelb, die letztern hyacinthroth sind. Letztere sind diejenigen, welche Bonvoisin Topazoliten nennt, weil sie eine angenehme Farbe besitzen, die er mit der Farbe der Topase verglich.

Ich bemerke hier bei dieser Gelegenheit, daß nach Hauy die von Hisinger und Berzelius Pyrophysalith genannte Substanz eine grünlich weiße, fast undurchsichtige Abänderung des Topases ist.

7.

Ueber den Petrosilex,

von

Delametherie *);

nebst der Analyse des rothen Petrosilex aus Schweden,

von

Godon de Saint-Memin.

Die Gattung der Steine, welche von den Mineralogen Petrosilex genannt werden, ist unstreitig eine derjeni-

*) Journal de physique p. Delamétherie, T. LXIII. P. 60.

gen, die am schwersten zu bestimmen sind, weil sie, wie alle Steine, die nicht krystallisiren, keinen beständigen Charakter darbietet. Hierzu kommt, daß die Arten dieser Gattung, so wie die übrigen Steine nicht immer dasselbe Verhältniß ihrer Bestandtheile besitzen, und daß auch der mechanische Zusammenhang ihrer Theile verschieden ist, so daß sie mehrere Abänderungen zeigen. Diese Varietäten nähern sich den angränzenden Gattungen und bilden Uebergänge aus einer in die andre, so daß es sehr schwer fällt, die Gränzen für jede genau zu bestimmen.

Dieselben Schwierigkeiten bieten indessen auch alle übrigen Steine, selbst die, welche krystallisiren, dar. Die Art der Gattung Kiesel (Silex) z. B., die man Feuerstein nennt, hat ziemlich deutliche Charaktere, allein von diesem giebt es zum undurchsichtigen Kiesel, zum Kiesel, der verwittert, zu dem leichten Kiesel von St. Ouen unmerkliche Uebergänge, so daß letzterer, der Kiesel von St. Ouen, gar nicht die Kennzeichen der Gattung Kiesel mehr an sich trägt, und daß die chemische Analyse uns allein belehrt, daß es ein wahrer Kiesel sey.

Eben so verhält es sich mit der Gattung Quarz; der krystallisirte, den man Bergkrystall nennt, hat sehr deutliche Charaktere; allein er verliert seine Durchsichtigkeit, wird trübe, undurchsichtig, erhält verschiedene Farben u. s. w., so daß er nicht ein einziges äußeres Kennzeichen des krystallisirten Quarzes mehr an sich trägt.

Die äußern Kennzeichen des krystallisirten kohlensauren Kalks bemerkt man in dem Kalktuff, in der Kreide, in der Bergmilch nicht.

Bei dieser Lage der Sache ist also der Mineraloge genöthigt, als Muster der Art solche Stücke zu wählen, deren Kennzeichen deutlich sind. Er wird die krystallisirten den übrigen vorziehen, wenn die Substanz der Krystallisation fähig ist; er wird dann zu diesem charakteristi-

schen Stücke alle Individuen derselben Art bringen. Er wird endlich zur chemischen Analyse seine Zuflucht nehmen, welche allein die Arten bestimmen kann.

Durch diese verschiedenen Mittel will ich versuchen den Petrosilex zu charakterisiren.

Ich bat den gelehrten und genauen Godon de St. Remin die Analyse eines Steins vorzunehmen, der von allen Mineralogen für einen Petrosilex erkannt worden. Es war nämlich der rothe Petrosilex von Salberg in Schweden, dessen Bruch mit dem des Wachses Aehnlichkeit hat. Er hat daraus erhalten:

Kieselerde	68
Thonerde	19
Kalk	1
Eisenoxyd	4
Kali	5,5
Verlust (Wasser und flüchtige Stoffe)	2,5
	100,0.

Der Name Petrosilex scheint mir von der Aehnlichkeit, welche diese Gattung mit den wahren Kieseln haben, herzurühren.

Die deutschen Mineralogen haben die Gattung Petrosilex Hornstein genannt, weil sie zwischen diesen Steinen und dem thierischen Horne Aehnlichkeit fanden, z. B. in dem Grade der Durchsichtigkeit, der Art des Glanzes.

Linné nannte den Petrosilex Silices rupestres; Cronstedt Petrosilex lapis corneus; allein der lapis corneus ist vom Hornsteine und Petrosilex, wie wir sehen werden, gänzlich verschieden.

Wallerius theilt den Petrosilex in fünf Arten:

1. Petrosilex squamosus
2. — aequabilis
3. — lamellaris

4. Petrosilex molaris
5. — pellucidus.

Er scheint aber Steine von sehr verschiedener Natur darunter vereinigt zu haben.

a. Der pellucidus scheint eine Art Agat, die, wie er sagt, demungeachtet zuweilen mit den Säuren aufbraust.

b. Der molaris ist unser Mühlstein, der zum Kiesel gehört.

c. Der lamellaris vielleicht ein blättriger Petrosilex; demjenigen ähnlich, welchen Saussure in seinen Reisen, §. 1046, beschrieben hat, dessen man sich, wie er sagt, zum Dachdecken bedient.

d. und e., der aequabilis und squamosus, scheinen wirklich zur Gattung Petrosilex zu gehören.

Saussure hat zwei Arten Petrosilex angenommen, nämlich 1. den Palaiopètre und 2. den Neopètre, weil man letztern in den jüngern Gebirgen findet, allein dieser Neopetre ist ein wahrer Kiesel. Die Stücke, welche er mir geschickt hat, lassen nicht davan zweifeln. Ueberdies findet sich der Petrosilex nur in den Urgebirgen, und kann in die neuern Gebirge nur dadurch gekommen seyn, daß er aus jenen in diese fortgeführt wurde.

Die Engländer belegen den Petrosilex mit den Namen Chert; allein wir kennen die Steine nicht hinlänglich, welche sie so heißen.

Werner hat Anfangs, wie alle deutsche Mineralogen, den Petrosilex Hornstein genannt, in der Folge aber einer Substanz, welche die französischen Mineralogen als einen wahren Petrosilex betrachten, den Namen dichter Feldspath gegeben.

Ich trenne die Steine, welche die deutschen Mineralogen Hornstein, und die französischen Petrosilex genannt haben, in zwei Arten. Die eine nenne ich Keratit, der andern lasse ich den Namen Petrosilex. Ehe ich die

Gründe, welche mich zu dieser Trennung bewogen haben, vorlege, will ich erst die allgemeinen Kennzeichen der Steine, welche die Mineralogen Petrosilex genannt haben, hersetzen.

Farbe. Sie ist verschieden: grau, braun, roth, grün.

Durchsichtigkeit. Die schönern Abänderungen besitzen die Halbdurchsichtigkeit der Kiesel, andere sind weit weniger durchsichtig; manche nur an den Kanten durchscheinend.

Glanz. Er nähert sich dem des Kiesels, nur ist er weniger lebhaft.

Specifisches Gewicht. 26—27000.

Härte. 1500—2000. Sie geben mit dem Stahle Feuer, sind nicht so hart als Kiesel; der Keratit ist härter, als der Petrosilex.

Schmelzbarkeit. Ein Hauptcharacter des wahren Petrosilex ist seine Eigenschaft, vor dem Löthrohre zu einem farbelosen blasigen Glase zu schmelzen. Einige braune und schwärzliche Abänderungen geben ein grauliches Glas; die Keratiten schmelzen nie vor dem Löthrohre.

Bruch splittrig und unvollkommen muschlig; Korn fein, dem des Kiesels sich nähernd, aber nicht so fein. Es ist nicht so wie am Jaspis beschaffen. Der Bruch ist nicht glasig, wie der des Quarzes, nicht blättrig, wie der des Feldspaths, nicht erdig, wie der des Trapps.

Das Ansehen des Keratits nähert sich mehr dem des Kiesels; der Petrosilex hat ein fettiges Ansehen.

Molekul unbestimmt.

Form unbestimmt.

Die Analyse des wahren Petrosilex haben wir oben geliefert. Der Hornstein enthält mehr Kieselerde, und wahrscheinlich wenig oder kein Kali.

Der Petrosilex findet sich nur in den Urgebirgen, er macht die Grundmasse einer großen Anzahl Porphyre aus.

Er unterscheidet sich vom Quarz durch mehrere Eigenschaften: 1. er ist weniger hart, 2. sein Bruch ist nicht glasig, 3. er schmilzt vor dem Löthrohre.

Er unterscheidet sich vom Kiesel, von Agaten, vom Prasem: 1. daß diese härter sind, 2. nicht vor dem Löthrohre schmelzen, und 3. einen muschligen Bruch besitzen.

Er unterscheidet sich vom Jaspis 1. dadurch: daß dieser zu einem schwarzen Glase schmilzt, 2. daß sein Bruch nicht splittrig oder unvollkommen muschlig ist.

Er unterscheidet sich vom Feldspathe, dessen Bruch beständig blättrig ist.

Er unterscheidet sich vom Trapp, vom Kieselschiefer u. s. w. dadurch: 1. daß er härter ist, 2. daß diese Mineralien einen erdigen Bruch besitzen, 3. daß sie undurchsichtig sind, 4. daß sie zu einem schwarzen Glase schmelzen.

Einige dieser Steine nähern sich mehr dem Quarze, und diese nenne ich Keratiten; andere mehr dem Feldspathe, und diese machen den wahren Petrosilex aus.

8.

Beschreibung einer neuen Varietät des kohlensauren Kalks *);

von

Hauy.

Ich habe in meinem Traité de Minéralogie 47 Varietäten von bestimmbaren Formen des kohlensauren Kalks

*) Journal des Mines, Vol. 18. (No. 106.) P. 299—306. B.

beschrieben. Ungefähr zwei Jahre darauf habe ich in einem Aufsatz in den Annales du Muséum d'Histoire naturelle 13 neue Varietäten desselben Minerals bekannt gemacht, so daß ihre Anzahl auf 60 gebracht ward. Seitdem habe ich noch 11 bemerkt, die man als neu betrachten kann, so daß die Zahl aller gegenwärtig bekannten Krystallformen, die ich beobachtet habe, auf 71 steigt.

Diese Zahl ist in Verhältniß zu derjenigen, welche der Theorie nach möglich ist, und die mehr als 8 Millionen beträgt, wenn man sich auch nur auf die vier einfachsten Gesetze der Abnahme einschränkt, sehr gering. Ich bin indessen weit entfernt, zu glauben, daß alle diese möglichen Formen jemals gefunden werden würden. Wir dürfen nicht fürchten, einst durch die ungeheure Menge derselben in Verwirrung zu gerathen, wenn wir bedenken, daß die Umstände, welche eine so unermeßliche Zahl von Krystallformen erzeugen könnten, größtentheils niemals eintreten werden. Die von mir angegebene Formel zeigt nur, wie fruchtbar die Gesetze der Structur an sich sind; sie macht begreiflich, wie der Wissenschaft schon im Voraus sichere Mittel zu Gebote stehen, um alle neue Formen, die sich in der Folge dem forschenden Mineralogen darbieten werden, so verschieden sie auch seyn, und so wenig Aehnlichkeit sie mit den bereits bekannten haben mögen, mit Genauigkeit zu bestimmen.

Selbst der langsame Gang, welchen die Wissenschaft bei ihrem Fortschreiten in der Krystallform nimmt, kann schon als Beweis dienen, daß die, welche wirklich vorhanden sind, nur eine kleine Zahl der möglichen ausmachen. Die neuen Varietäten des kohlensauren Kalks, welche seit einigen Jahren entdeckt worden sind, sind beinahe sämmtlich nur verschiedene Verbindungen der bereits bemerkten Gesetze, und die stärkste Verbindung ist die von sechs.

Bei der Anwendung der Theorie auf diese Varietäten habe ich nur zwei Gesetze bemerkt, die zu den 21, die ich in meinem Lehrbuche angegeben habe, hinzugefügt werden müßten. Das erste bestimmt zum Theil die Form einer Varietät, welche ich trihexaedrischen kohlensauren Kalk genannt habe, weil ihre Form ein sechsseitiges Prisma bildet, das mit gerade aufgesetzten sechsseitigen Pyramiden geendigt ist. Drei dieser Flächen entsprechen den Flächen des primitiven Rhomboeders, und die drei übrigen, welche unter demselben Winkel aufgesetzt sind, entstehen durch eine Decrescenz von zwei Reihen in der Höhe auf den untern Ecken e (4. Tafel, Fig. 1.) desselben Rhomboeders, so daß, wenn dieses Gesetz allein wirkte, die daraus entstehende secondaire Form der primitiven gleich seyn würde. Dieselbe Gestalt besitzt auch der prismatische Quarz, allein in den Quarzkrystallen beträgt der Einfallswinkel der Endflächen auf die an sie stoßenden 141° 40′, bei den Kalkspathkrystallen 135°, welches von der Verschiedenheit der primitiven Form herrührt. Ich verdanke die Kenntniß dieser interessanten Varietät dem Ingenieur des Mines Hr. Héricart de Thuri, der mir ein Stück gefälligst mitgetheilt hat.

Das zweite Gesetz kömmt bei der Varietät vor, die der Gegenstand dieser Abhandlung ist. Die Krystalle, die mir zu ihrer Bestimmung gedient haben, sind mir von Clermont-Ferrant durch Hrn. August Mabru zugeschickt worden, dessen nützliche Nachforschungen in dem Departement Puy-de-Dome, so wie die seines würdigen Freundes, Hrn. de Laizer, uns neue Beweise von den mineralogischen Schätzen dieses Landes geben. Ich ergreife diese Gelegenheit, um ihnen beiden meine Dankbarkeit für ihr emsiges Bestreben, mich die Früchte ihrer Entdeckungen genießen zu lassen, öffentlich zu bezeigen. Vorzüglich bin ich ihnen in Hinsicht des schwefelsauren

Baryts viele Verbindlichkeit schuldig, von welchem sie mir eine beträchtliche Anzahl unbekannter Varietäten haben zukommen lassen. Mein Vergnügen darüber war um so lebhafter, da ich mehrentheils die Zeichen der Gesetze der Decrescenz in den Briefen, welche sie begleiteten, bemerkt fand, wodurch sie sich mir nicht nur als aufmerksame, sondern auch als sehr aufgeklärte, Beobachter ankündigten.

Die zweite Figur stellt die erwähnte Varietät vor. Hr. Mabru hatte sehr richtig bemerkt, daß sie aus dem gleichaxigen Rhomboeder bestand, dessen sechs untere Kanten sämmtlich durch zwei Flächen ss″ verdrängt waren. Hieraus folgt, daß, wenn man diese Flächen sich so weit verlängert denkt, bis sie an einander stoßen, und die Flächen g,g des gleichaxigen Rhomboeders verbergen, der Krystall ein Dodecaeder mit ungleich dreiseitigen Flächen vorstellen wird, das dem metastatischen kohlensauren Kalke (gewöhnlich Schweinszähne genannt) ähnlich seyn wird. Denkt man sich noch Flächen, die durch die Kanten x,x u. s. w. gehen, so werden diese Flächen ein dem gleichaxigen ähnliches Rhomboeder begränzen, das im Verhältniß zum Dodecaeder dieselbe Lage haben wird, als das primitive Rhomboeder in Verhältniß zum metastatischen Dodecaeder, so daß das gleichaxige Rhomboeder als ein hypothetischer Grundkern in Rücksicht des erwähnten Dodecaeders betrachtet werden kann. Wir haben schon ein Beispiel eines solchen hypothetischen Grundkerns bei dem trugfügigen (paradoxale) kohlensauren Kalke, welchen der gelehrte Tonnellier entdeckte, allein bei dieser letzten Varietät ist der hypothetische Grundkern das winkelvertauschte (inverse) Rhomboeder. Es ist übrigens bemerkenswerth, daß die Formen, welche sich bisher zu dergleichen Hypothesen dargeboten haben, nur auf die zwei einfachsten aller Rhomboeder, die dem kohlensauren Kalke angehören, aufgesetzt sind.

Es war leicht einzusehen, daß die Flächen s,s'' von einem intermediären Gesetze, das auf die Ecken E des Grundkerns wirkte, herrühren müßten, so wie dies auch der Fall bei der trugfügigen Varietät ist. Bei dieser beträgt die Decrescenz zwei Kanten des Moleküls für die Kante D, und eine einzige für die Kante B, welches das einfachste Verhältniß von dieser Art ist. Nimmt man dann das winkelvertauschte Rhomboeder für den hypothetischen Grundkern an, so folgt, daß die intermediäre Decrescenz nur durch eine Reihe geschieht. In der von Hrn. Mabru entdeckten Varietät sind die Zahlen, welche jenes Verhältniß ausdrücken, um eine Einheit größer, d. h. es kommen drei Kanten des Moleküls auf die Kante D und zwei auf die Kante B. Wenn man nun bei diesem Verhältniß das gleichartige Rhomboeder als den hypothetischen Grundkern betrachtet, so findet man, daß das intermediäre Gesetz zugleich ein gemischtes ist, so daß auf fünf Reihen in der Breite, sechs in die Höhe kommen. Jedes andere Gesetz würde einen andern hypothetischen Grundkern, als den gleichartigen, geben. Nähme man z. B. an, daß die intermediäre Decrescenz nur vermittelst einer Reihe geschähe, so würde der hypothetische Grundkern ein sehr niedriges Rhomboeder werden, in welchem der große Winkel der Rautenflächen 119° statt 114° 18' betragen würde. Ueberdies würden bei dieser Voraussetzung die Maße der Winkel des Dodecaeders sehr beträchtlich von demjenigen verschieden seyn, welche das Gesetz $\frac{5}{6}$ bewirkt, und die völlig mit der Natur übereinstimmen.

Das Zeichen des Krystalls wird also seyn:

$\underset{g}{B}\ \underset{s}{(\tfrac{5}{6}E\tfrac{5}{6}\ B^2\ D^3)}$ Maße der vorzüglichsten Einfallswinkel:

von g auf g 134° 23'38''; von s auf s'' 118° 29' 4''; von s auf g und von s'' auf g' 143° 32' 39''; von s auf s 115° 1' 44''; von s auf s' 142° 24' 6''.

Ich nenne diese Varietät **numerischen** kohlensauren Kalk (Ch. c. numérique), wegen der Eigenschaft der Zahlen seines Zeichens, indem die Summe der Exponenten von B und D $2 + 3 =$ dem Zähler 5 des Exponenten von E ist, und ihr Product $2 . 3 =$ dem Nenner 6 desselben Exponenten.

Ich habe auch das Gesetz aufgesucht, aus welchem das Dodecaeder entspringen würde, wenn man statt des wahren Grundkerns den hypothetischen annähme, ich habe gefunden, daß in diesem Falle das Zeichen des Dodecaeders $D^{\frac{5}{3}}$ seyn würde, eine Größe, deren Exponent doppelt so viel als der von E im vorigen Zeichen beträgt.

In meinem Traité de Mineralogie T. II. p. 15 u. f. habe ich die Theorie entwickelt, nach welcher es möglich ist, eine secondäre Form der primitiven zu substituiren, so daß man aus ihr alle übrigen secondären Formen durch Gesetze der Decrescenz ableiten kann. Aus dieser Betrachtung erhellt, wie unendlich weit sich die Geometrie über die Gesetze erstreckt, welchen die Weisheit und Allmacht des höchsten Wesens die Bildung der regelmäßigen Körper, die die unterirdische Welt bevölkern, unterworfen hat. Die Bewunderung steigt, wenn man gewahr wird, daß alle diese erhaltenen Resultate in einem gemeinschaftlichen Punkte zusammentreffen, indem sie die Unveränderlichkeit des durch Theilung der Krystalle erhaltenen Moleküls darthun. Ich muß hier noch insbesondere bemerken, daß keine Varietät des kohlensauren Kalks das Rhomboeder von $131\frac{1}{2}°$ so leicht und nett bei der mechanischen Theilung darstellen läßt, als die eben beschriebene.

Hr. **Mabru** hat dieselbe am Grunde des Puy-Saint-Romain unter den Gypsbrüchen von Saint-Maurice vier Lieues südöstlich von Clermont im Departement Puy-de-Dome entdeckt. Die Gangart ist ein dichter kohlensaurer Kalk von grauer Farbe mit etwas Thon und

Eisenoxyd gemengt. Die größten Krystalle, welche ich beobachtete, messen ungefähr 18 Millimeter oder 8 Linien in der Breite. Man findet an demselben Orte auch den gleichartigen kohlensauren Kalk ohne weitere Abänderung.

9.

Bemerkungen über eine neue Art Mineralien, die man harten kohlensauren Kalk nennen könnte,

vom

Grafen von Bournon,
Mitgliede der königl. Societät zu London.

(In der Societät vorgelesen den 26 Mai 1803.) *).

Nebst einem Zusatze vom Prof. Bernhardi.

Eine besondere Untersuchung, die ich über die ausserordentliche Menge von Formen des kohlensauren Kalks, davon mehrere noch nicht beschrieben waren, anzustellen mir vorgenommen hatte, nöthigte mich, mehrere Stufen genauer zu untersuchen, als ich es vorher gethan hatte; besonders richtete ich meine Aufmerksamkeit auf eine Gruppe sechsseitiger Pyramiden, welche sich in der schönen Sammlung des Hrn. Greville befindet. Da das äußere Ansehn dieser Krystalle von dem des kohlensauren Kalks verschieden war, so wurde ich begierig, ihre Beschaffenheit genauer zu erforschen, und ich versuchte in dieser Hinsicht vermittelst mechanischer Theilung das primitive Rhomboeder darzustellen. Allein zu meinem gro-

*) Diese Abhandlung befindet sich in den Philosophical Transactions von 1803. S. 325. Eine wörtliche Uebersetzung derselben nebst einem Zusatz im Journal des Mines Vol. 18. (No. 103.) p. 59—72. B.

ßen Erstaunen bemerkte ich nicht nur, daß ich keine Trennung bewirken konnte, die den Flächen des primitiven Rhomboeders entsprochen hätte, sondern daß diese Substanz auch allen Versuchen, sie in einer andern Richtung zu theilen, widerstand. Alle Bruchflächen, die ich erhielt, waren unregelmäßig und zeigten mehr oder weniger das glasige Ansehen, welches einer großen Anzahl harter Steine eigen ist. Die Härte dieser Substanz war so bedeutend, daß, obgleich die Spitzen der Krystalle sehr dünn waren, und man demnach sie für leicht zerbrechlich hätte halten sollen, sie dennoch allen Versuchen, sie zu zerbrechen, aufs lebhafteste widerstanden.

Dieser Widerstand schien mir dem der harten Steine ähnlich zu seyn, und ich beschloß alle verschiedene Charactere dieser Substanz mit der ängstlichsten Genauigkeit zu untersuchen.

Ihre Härte übertrifft die des gemeinen kohlensauren Kalks bei weitem: sie ritzt ihn sehr leicht, und wird sie stark auf Glas gerieben, so benimmt sie demselben seine Politur, und läßt zuweilen Ritzen zurück.

Ihr specifisches Gewicht beträgt 2,912.

Die zahlreichen Abänderungen dieser Substanz, die ich seitdem gesehen habe, sind sämmtlich ungefärbt, und die Krystalle oft vollkommen durchsichtig.

Ihr Pulver, auf ein fast bis zum Rothglühen erhitztes Eisenblech geworfen, giebt an einem völlig dunkeln Orte ein schwaches weißes phosphorisches Licht von sich, so daß man den Theil des Blechs, auf welchen das Pulver geworfen worden, erkennen kann.

Ihr Glanz ist beträchtlicher, als der des gemeinen kohlensauren Kalks.

In Salpetersäure braust sie lebhaft auf, und wird sehr schnell, ohne den geringsten Rückstand zurückzulassen, darin aufgelöst.

Obgleich diese Substanz aller mechanischen Theilung widersteht, so lassen doch einige Zeichen vermuthen, daß sie nach zwei Richtungen, die den Flächen des rautenförmigen Prisma's parallel sind, sich etwas leichter trennen läßt. Es ist mir auch endlich nach vielen fruchtlosen Versuchen nicht ohne Mühe gelungen, ein vollkommnes, rautenförmiges Prisma zu erhalten, dessen Winkel nach meiner Messung 128° und 52° betragen (Tafel 5. Fig. 1.); unmöglich war es mir aber, eine ebene Fläche in einer schrägen oder horizontalen Richtung zu erhalten.

Einige Krystalle, welche sich an der Basis derjenigen befanden, die die größte von mir beobachtete Gruppe bildeten, haben mir vollkommne sechsseitige Prismen dargeboten, welche mir aus dem rautenförmigen zu entstehen schienen, wenn die Kanten von 52° durch Flächen verdrängt werden; auf diese Weise hatte das sechsseitige Prisma zwei Winkel von 128° und vier von 116° (Fig. 2.).

Die vorzüglichsten Krystalle, welche die obenerwähnte Gruppe bilden, zeigen, ob sie gleich drei Zoll lang sind, nur an ihrem obern Ende sehr bestimmte Winkel, da sie mit ihrem untern Theile der ganzen Länge nach an und in einander gefügt sind.

Das obere Ende ist eine sehr spitzige sechsseitige Pyramide (Fig. 3.). Die Endspitze von zwei gegenüberstehenden Flächen gemessen beträgt 15°, und von den Flächen selbst stoßen ebenfalls so wie an dem sechsseitigen Prisma zwei unter 128°, vier unter 116° an einander, so daß die Grundfläche der Pyramide ein unregelmäßiges Sechseck ist.

Obgleich die Spitze der Pyramide zuweilen auf die eben gemeldete Weise durch das Zusammentreffen aller Flächen in einen Punkt gebildet ist, so endigt sie sich doch öfter in eine Kante: die Pyramide wird dann wegen der größern Ausdehnung zweier gegenüberstehenden Flächen in Verhältniß zu den übrigen keilförmig (Fig. 4.).

Diese Ausdehnung ist oft so bedeutend, daß die Pyramide außerordentlich dünn wird, und die Gestalt eines sehr spitzigen gleichschenkeligen Dreiecks, dessen Spitze abgestumpft und dessen Seiten zugeschärft sind, erhält. Diese Zuschärfungen sind oft so schmal, daß sie kaum bemerkbar bleiben. (Fig. 5.)

Jede der zwei Flächen der Pyramide, welche so, oft auf Kosten der übrigen, auf die eben erwähnte Weise ausgedehnt werden, hat mir immer eine derjenigen zu seyn geschienen, welche den Winkel von 128° bilden, aber in einer der Fig. 6. vorgestellten entgegengesetzten Richtung. Diese Figur soll die Grundfläche der Pyramiden darstellen, welche, was die Größe der Winkel betrifft, völlig mit der des sechsseitigen Prisma's Fig. 2. übereinkömmt. Demungeachtet scheinen am sechsseitigen Prisma die zwei Flächen, welche auf die Kanten von 52° aufgesetzt sind, breiter als die vier übrigen zu seyn.

An den Krystallen, welche am meisten von den übrigen abgesondert sind, und eine beträchtlichere Fläche frei darbieten, bemerkt man deutlich, daß die Pyramide auf einem sechsseitigen Prisma aufruht, das dieselben Winkel als die Grundfläche dieser Pyramide (Fig. 7.) besitzt. Allein da der Winkel, welcher durch die Vereinigung der Flächen der Pyramide mit denen des Prisma's entsteht, sehr stumpf ist, nämlich $172\frac{1}{2}°$ beträgt, so kann man nicht leicht mit völliger Bestimmtheit den Ort, wo die Pyramide mit dem Prisma vereinigt ist, bestimmen.

Die Spitze der Pyramide wird zuweilen durch zwei trapezoidale Ebenen ersetzt, welche auf die breitesten Flächen der Pyramide aufgesetzt sind, wenn sie keilförmig ist. Die trapezoidalen Flächen bilden durch ihr Zusammenstoßen einen Winkel von 110°, und sind unter $130\frac{1}{2}°$ auf die darunter liegenden Flächen der Pyramide aufgesetzt. (Fig. 8.).

Zuweilen ist die Spitze durch zwei anders gelegene Flächen verdrängt, die auf die an die breitesten Seitenflächen stoßenden Kanten aufgesetzt sind, und einander gegenüber stehen. Diese Flächen sind unregelmäßige Fünfecke, welche an der Spitze in einer Kante zusammenstoßen, die die Axe senkrecht durchschneidet. Mit den Kanten der Pyramide, auf welche sie aufgesetzt sind, bilden sie einen Winkel von 140° (Fig. 9.). Manchmal sind diese Flächen sehr deutlich gestreift, die Streifen laufen dann nach der Spitze zu. Verfolgt man diese Streifen auf der ganzen Oberfläche des Krystalls, so bemerkt man augenscheinlich, daß sie durch die Anhäufung einer Menge sehr zarter Krystalle entstehen, die durch die breitesten Flächen ihrer Pyramiden vereinigt sind.

An mehrern Krystallen findet man letztere Varietät mit der Fig. 8. vorgestellten vereinigt, wie man es Fig. 10. bemerkt. Die Krystalle endigen sich dann an ihrer Spitze mit einer kleinen vierseitigen Pyramide.

Sehr oft ist nur eine Zuschärfungsfläche vorhanden, welcher Fall Fig. 9. vorgestellt ist. Die Fläche nimmt dann die Spitze der Pyramide hinweg, welche sich mit einer sechsseitigen Fläche endigt, die auf die eine der an die breiten Seitenflächen der Pyramide gränzenden Kanten unter 140° aufgesetzt ist (Fig. 12.). Ich habe von dieser Varietät Krystalle gesehen, die kaum dicker als Papier waren, und demungeachtet konnte man sie angreifen, ohne Gefahr zu laufen, sie zu zerbrechen.

Endlich ist die sechsseitige Pyramide zuweilen durch eine auf ihrer Axe senkrecht stehende Fläche geendigt. Diese Varietät habe ich aber nur in Verbindung mit der Fig. 9. abgebildeten gesehen, so wie sie Fig. 13. vorstellt.

Jetzt hat man sämmtliche Krystallformen, welche ich an der Art des kohlensauren Kalks, die der Gegenstand dieser Abhandlung ist, bemerkt habe.

Diese

Diese Substanz scheint nicht sehr selten zu seyn, denn ich habe ungefähr ein Dutzend Abänderungen unter den Krystallen des kohlensauren Kalks in der Sammlung des Hrn. Greville gesehen; der größte Theil derselben war aus Kärnthen, Siebenbürgen und Schottland. Jene schönen vortrefflich weißen Stalaktiten, welche bisher unter dem Namen Eisenblüthe *) bekannt gewesen sind, gehören größtentheils hieher, besonders diejenigen Stücke, deren Aeste mit kleinen glänzenden Rauhigkeiten überzogen sind, welche ihnen das Ansehen von feinem Atlas geben. Alle diese kleinen Rauhigkeiten, die im Verhältniß zur Axe der verschiedenen Verästigungen unter gleichen Winkeln geneigt sind, sind sehr zarte, aber sehr vollkommne, Krystalle: es sind meistens die breitgedrückten Pyramiden, von welchen wir geredet haben.

Unter den Varietäten dieser Art kohlensauren Kalks, die aus Kärnthen kommen, findet man einige, deren spitzige Pyramiden sehr dünn sind, und senkrecht auf der Gangart aufzusitzen scheinen. Dies verursacht, daß sie leicht mit dem gewöhnlichen kohlensauren Kalke, der in spießförmigen Krystallen vorkömmt, können verwechselt werden. Es ist inzwischen leicht sie zu unterscheiden, denn man darf diese Krystalle nicht leise berühren, ohne sie zu zerbrechen, während diejenigen, die zu der jetzt beschriebenen Substanz gehören, einem ziemlich starken Druck zwischen den Fingern widerstehen; ja bei vermehrten Druck dringen sie oft, statt zu zerbrechen, in die Haut

*) Hr. Cordier, dem der Aufsatz des Hrn. v. Bournon völlig unbekannt war, hat in einem der Société philomatique übersandten Aufsatze vor länger als einem Jahre bewiesen, daß manche Abänderungen der Eisenblüthe als Arragonit müßten betrachtet werden. Man liest in dem Journal de Physique an 13. S. 77. „Ueber die Eisenblüthe. Hr. Cordier glaubt, daß sie eine Art Arragonit sey."

ein. Der Glanz der letztern Substanz ist überdies lebhafter als der der erstern.

Die Krystalle des gemeinen kohlensauren Kalks zeigen sich zuweilen unter der Gestalt fast eben so spitziger sechsseitiger Pyramiden. Man kann auf dem ersten Blick die der hier beschriebenen Substanz verkennen, wenn sie mit jenen vermengt sind; allein man wird sie bald dadurch unterscheiden, daß die Krystalle des gemeinen kohlensauren Kalks weit leichter zerbrechen, und ihre Bruchflächen in der Richtung der Flächen des primitiven Rhomboeders allzeit völlig glatt sind; welches beides bei den Krystallen des harten kohlensauren Kalks niemals der Fall ist.

Die Gangart der mehrsten Varietäten, welche ich beobachtet habe, ist ein braunes mit Thon gemengtes Eisenoxyd, welches viel Kalktheile enthält, die sich zuweilen unter der Gestalt des primitiven Rhomboeders zeigen und auf der Oberfläche der Krystalle des harten kohlensauren Kalks aufsitzen.

Man wird vielleicht fragen, ob dieser harte kohlensaure Kalk, welchen ich hier beschreibe (dessen oryktognostische Charactere so sehr mit den chemischen in Widerspruch sich zu befinden scheinen), nicht zu derjenigen Art zu zählen sey, welche die Mineralogen bereits unter dem Namen Arragonit unterschieden haben; oder ob er von diesem als verschieden getrennt werden, und eine eigene Art unter den Verbindungen der Kohlensäure mit dem Kalke ausmachen müsse. Es scheint mir sehr schwer diese Frage zu beantworten. Der primitive Krystall, den ich erhielt, ist nicht vollkommen genug, um zu einem sichern Unterscheidungszeichen zu dienen; denn wir haben gesehen, daß dieser Krystall, der ein rhomboidales Prisma vorstellte, nicht in der Richtung der Grundfläche, d. h. in einer der drei natürlichen Richtungen getheilt werden konnte, und grade dies geschieht in Rücksicht der primitiven Form, welche man vom Arragonit erhält. Ich ge-

stehe indessen, daß, wenn ich eine Meinung annehmen müßte, ich geneigt seyn würde, diese beiden Substanzen als verschieden zu betrachten.

Ich will jetzt einen Blick auf die Verhältnisse und die Unterschiede zwischen diesen beiden Substanzen werfen.

Das specifische Gewicht ist beinahe dasselbe. Hauy giebt das des Arragonits zu 2946 an: ich habe das des harten kohlensauren Kalks zu 2912 gefunden.

Die Härte des letztern ist beträchtlicher. Er ritzt den Arragonit und wird nicht von ihm geritzt.

Der Arragonit wird gewöhnlich mehr oder weniger roth gefärbt gefunden; an dem harten kohlensauren Kalke habe ich nicht die geringste Farbe bemerkt.

Der Arragonit giebt, auf ein heißes Eisen geworfen, ein sehr lebhaftes phosphorisches Licht von beinahe pomeranzengelber Farbe von sich. Die letztere Substanz zeigt, auf dieselbe Weise behandelt, nur einen weißen kaum bemerkbaren phosphorischen Schein.

Die mechanische Theilung giebt für den Arragonit ein rautenförmiges Prisma von 116° und 64°, für den harten kohlensauren Kalk ein ähnliches von 128° und 52°.

Die letztere Substanz geht in ihren secundären Formen in ein sechsseitiges Prisma mit zwei Winkeln von 128° und vier von 116° über, während der Arragonit die Form eines sechsseitigen Prisma nur durch Vereinigung mehrerer seiner primitiven rautenförmigen erhält; und in diesem Falle sind drei Winkel seines sechsseitigen Prisma's durch Vereinigung der Winkel von 64° des primitiven rautenförmigen entstanden, so daß er drei Winkel von 128° besitzt, während die übrigen 116° betragen. Die Summe aller Winkel des sechsseitigen Prisma's ist daher 732°, also 12° zu viel. Dieser Ueberschuß rührt daher, daß bei der Bildung des sechsseitigen Prisma's die rautenförmigen Prismen, aus welchen es zusammen-

gesetzt ist, genöthigt sind, sich wechselseitig zu durchdringen und zuweilen einen einspringenden Winkel von 128°
zu bilden.

Der Arragonit bietet noch eine andre secundäre Form dar, die ihm eigen ist, nämlich die mit zugeschärfter Spitze, deren Flächen gleichschenkelige Dreiecke sind, die unter sich einen Winkel von 110° bilden, und auf die Winkel von 64° des rautenförmigen Prisma aufgesetzt sind. An der hier beschriebenen Art habe ich keine Spur dieser Krystallisation bemerken können. Eben so wenig habe ich die schwache Spur von pyramidaler Form im Arragonit bemerkt, die man bei dieser Art findet.

Weder der harte kohlensaure Kalk noch der Arragonit zeigen bei der chemischen Analyse den geringsten Unterschied vom gewöhnlichen kohlensauren Kalke. Der Arragonit ist von Klaproth, Vauquelin und Thenard mit vieler Sorgfalt untersucht worden, und ihre Analysen sind im geringsten nicht von denen des gemeinen kohlensauren Kalks verschieden. Ich habe Hrn. Chenevix gebeten, den harten kohlensauren Kalk zu untersuchen, allein seine Resultate sind um nichts belehrender gewesen. Die Ursache des Unterschieds bleibt noch immer unbekannt. Er ist indessen sehr bedeutend, und der Chemiker muß ihn zugeben, sobald er nur den harten kohlensauren Kalk mit der Hand drückt, und noch mehr, wenn er ihn zu Pulver zerreiben will. Wie dem auch sey, so ist es offenbar, daß die Verschiedenheit dieser Substanzen nur von einer Ursache herrühren kann, die bisher den chemischen Untersuchungen entgangen ist. Man wird vielleicht annehmen, daß sie daher rühre, weil die Theilchen, woraus er besteht, einander mehr genähert, inniger mit einander verbunden, wären; welches in der That hinreichend seyn würde, um einen größern Grad von Härte und specifischem Gewicht zu bewirken. Allein erstens könnte man fragen, was wohl diese größere Annäherung bewirken

konnte, von der man in der unendlichen Menge krystallisirten kohlensauren Kalks, der bisher untersucht wurde, kein Beispiel findet, so vollkommen auch die Gestalt der Krystalle, so groß auch der Grad der Durchsichtigkeit war. Wie könnte zweitens diese Ursache die Krystallisation des kohlensauren Kalks verändern, da wir kein Beispiel einer ähnlichen Umänderung bei der Krystallisation andrer Substanzen finden, selbst dann nicht, wenn sie durch Zunahme an Härte, specifischem Gewichte und Durchsichtigkeit zeigen, daß eine Annäherung und innigere Zusammenhäufung ihrer Massentheilchen statt gehabt habe.

Es scheint daher bei dem gegenwärtigen Zustande unsrer Kenntnisse unmöglich, die Ursache dieser großen Verschiedenheit zwischen dem gemeinen und dem harten kohlensauren Kalke zu bestimmen, denn es ist gleichfalls unmöglich zu übersehen, daß die Verschiedenheit von der Art ist, daß man diese beiden Substanzen nicht als zu einer und derselben Art gehörig betrachten kann. Läßt sich aber wohl der harte kohlensaure Kalk mit dem Arragonite vereinigen? Dies ist eine Frage, über die ich mich schon hinlänglich erklärt habe, die ich aber nicht entscheiden mag, ohne neue Untersuchungen in dieser Hinsicht angestellt zu haben *).

*) Ich habe neuerdings von meinem würdigen Freunde Herrn Gillet de Laumont einige ungefärbte unvollkommne Krystalle von hartem kohlensauren Kalke erhalten, die nach seiner Angabe bei Vertaizon östlich von Puy-de-Dome in Auvergne in der Lava gefunden und als eine Art Arragonit betrachtet worden sind. Diese Krystalle scheinen mir dem eben von mir beschriebenen harten kohlensauren Kalke sehr ähnlich zu seyn. Hr. Gillet sagt mir, daß ihr Fundort nicht der einzige in Auvergne ist, wo man sie in alten Laven findet. Ich erinnere mich sehr wohl, daß als ich die vulkanischen Produkte dieser Provinz, so wie die von Velai, Vivarais und Forez untersuchte, ich in mehrern Laven der ausgeloschenen Vulkane dieser Gegenden, Gruppen von

Zusatz im Journal des Mines.

Der Hr. Senator Berthollet hat von der Reise, die er so eben in seine Senatorie gemacht hat, eine mineralische Substanz, die ihm auffiel und die noch in keinem von Mineralien handelnden Werke beschrieben ist, zurückgebracht. Es ist eine Abänderung des harten kohlensauren Kalks, welcher der Gegenstand der Abhandlung des Hrn. von Bournon ist.

Das Stück, welches Hr. Berthollet nach Paris gebracht hat, ist von Cascastel im Departement Aude. Es besteht aus einer Masse von braunem Eisenoxyd, welches durch Verwitterung in einen beinahe erdigen Zustand übergegangen ist. Mit diesem ist eine beträchtliche Menge von derjenigen Abänderung des kohlensauren Kalks, die unter dem Namen Braunspath (Spath perlé) bekannt ist, gemengt. In diesem Stücke befindet sich eine Höhle, die mit farbelosen, völlig durchsichtigen Krystallen von hartem kohlensauren Kalke bekleidet ist, die ein bis zwei Centimeter lang sind.

Der größte unter ihnen ist sechs bis sieben Millimeter dick und scheint ein Bruchstück eines sechsseitigen Prisma's zu seyn: einer seiner Winkel, der einzige, den man messen konnte, beträgt 116°. Die andern sind Pyramiden von einer ähnlichen Form als diejenigen, welche Hr. von Bournon beschrieben hat. Ihre Grundfläche kann als rautenförmig betrachtet werden, und der stumpfe Winkel, der durch das Zusammenstoßen der Seitenflächen hervorgebracht wird, beträgt ungefähr 116½°. Die schar-

---

dünnen aus einander laufenden Krystallen des kohlensauren Kalks fand, die mir viel härter zu seyn schienen, als der gemeine unter ähnlichen Umständen ist, so daß ich sie leicht ganz erhalten konnte. Ich halte für sehr wahrscheinlich, daß Hauy's walzenförmiger Arragonit (Arragonite cylindroide) zu dieser Substanz gehört. Bn.

sten Kanten sind schwach abgestumpft, und fast immer sind zwei gegenüberstehende Flächen breiter als die übrigen, wodurch die Krystalle das Ansehen dünner und keilförmiger Blätter erhalten. Die Spitze der mehrsten Pyramiden wird durch eine stumpfwinkelige Zuschärfung verdrängt, deren Flächen auf die scharfen Seitenkanten der Pyramide (die hier als viereckig betrachtet wird) aufgesetzt sind. Einige Krystalle zeigen eine Spitze mit vier Flächen, die die Lage, wie in Fig. 10, haben.

Dieser harte kohlensaure Kalk löst sich vollkommen und mit Aufbrausen in Salpetersäure auf, ritzt, obgleich mit einiger Schwierigkeit, das Glas, und sein Bruch ist vollkommen glasartig.

Zusatz

vom

Prof. Bernhardi.

Es ist mir mehr als nur zu wahrscheinlich, daß die Substanz, welche Hr. von Bournon harten kohlensauren Kalk nennt, nichts anders als Arragonit sey. Daß die Farbe und der Grad der Härte, der Durchsichtigkeit und der Phosphorescenz bei beiden etwas verschieden sind, kann unmöglich zu einer Trennung derselben berechtigen, auch besitze ich Stücke, die in dieser Hinsicht zwischen beiden Substanzen in der Mitte stehen. Es kömmt daher vor allem darauf an, zu zeigen, daß beiden auch wahrscheinlich eine und dieselbe primitive Form zum Grunde liege, und darüber will ich jetzt einen Versuch machen.

Was erstlich die Winkel betrifft, unter welchen die Seitenflächen des sechsseitigen Prisma's des harten kohlensauren Kalks zusammenstoßen, so giebt Bournon zwei zu 128° und vier zu 116° an. Hauy's erste Varietät des Arragonits, die er A. prismatique nennt,

stimmt also völlig damit überein. Hauy selbst sucht diese zwar durch das Zusammenstoßen von vier andern Prismen mit rautenförmigen Grundflächen, deren Winkel 116° und 64° betragen, zu erklären, allein es bleibt ihm dann in der Mitte ein leerer Raum übrig. Unstreitig ist es also weit einfacher und allen bekannten Gesetzen der Krystallisation entsprechender, wenn man hier ein geschobenes vierseitiges Prisma von 128° und 52° als primitive Form annimmt und die zwei hinzugekommenen Flächen durch eine einfache Decrescenz an den scharfen Kanten entstehen läßt. Man vergleiche Tafel 6. Fig. 14.

Hauy's zweite Varietät, die derselbe A. cunéolaire nennt, und die ihn verleitet hat, die Entstehung jener ersten Varietät, auf die oben erwähnte, etwas gezwungene, Weise zu erklären, ist offenbar eine Anhäufung mehrerer einzelnen Krystalle. Es frägt sich daher, ob sie aus der Anhäufung jener erstern erklärt werden könne, oder ob wir hier zu Hauy's Voraussetzung unsere Zuflucht nehmen müssen. Ich habe Fig. 15. Hauy's Versuch sie zu enträthseln vorgestellt. Nach ihm entsteht sie durch das Zusammenstoßen von vier jener geschobenen Prismen von 116° und 64° O,R,S,T, von welchen O,R vollständig sind, S und T sich hingegen auf zwei Seiten in einander schieben. Man wird bald gewahr, daß diese zusammengesetzte Krystallisation, nicht nur eben so gut, sondern noch etwas einfacher durch drei in einander geschobene sechsseitige Prismen, die zwei gegenüberstehende Winkel von 128° und vier von 116° besitzen, erklärt werden kann (Man vergleiche Fig. 16.). Die sechs Ecken des einen (A) sind doxani, die des zweiten (B) dpxbhf, die des dritten (C) hmxask. Allein eine Bedenklichkeit, welche bei letzterer Erklärung, so ungezwungen sie ist, entsteht, ist die, daß die von Hauy beschriebenen Endflächen L diese drei Prismen nicht mehr zuschärfen, sondern vielmehr einspringende Winkel an ihren Enden bilden.

Allerdings würden diese keinen unbedeutenden Einwurf abgeben, wenn es nur erwiesen wäre, daß es wahre Krystallisationsflächen gewesen seyn. Hauy selbst erklärt, daß er nur einen einzigen Krystall der Art beobachtet habe, und daß an demselben diese Flächen nicht nur nicht glänzend, sondern nicht einmal eben gewesen seyn. Wenn man nun überdies überlegt, wie mannigfaltig die Vertiefungen sind, die an den Enden der Arragonitkrystalle vorkommen, wenn man die regelmäßige Gestalt derselben berücksichtigt, die sie an einem in Werner's Sammlung befindlichen und von Haberle *) beschriebenen Krystalle angenommen haben, wo sie auf keine Weise jenen von Hauy angegebenen Zuschärfungsflächen entsprechen, so muß man in der That zweifeln, ob sie die Stelle von Krystallisationsflächen vertreten haben. Endlich muß ich auch bemerken, daß ich einen Krystall besitze, wo ähnliche Flächen auf die stumpfen Kanten von 128° aufgesetzt sind.

Eben so gut läßt sich die von Haberle beschriebene Abänderung der Krystallisation durch das Zusammenstoßen zweier Prismen erklären, so wie es Fig. 17. zeigt: Die Ecken des einen A sind abdfgh, die des zweiten B cefghi.

Bournon redet im vorhergehenden Aufsatze von Prismen des Arragonits, welche Hauy beschrieben haben soll, deren Seitenflächen unter drei Winkeln von 128° und drei von 116° zusammenstießen. Hierzu hat ihn wohl nur ein Gedächtnißfehler verleitet.

Um nun die primitive Form mathematisch zu bestimmen, kam es darauf an, das Verhältniß zwischen der großen und kleinen Diagonale der rautenförmigen Basis

*) Man sehe dessen Beiträge zu einer allgemeinen Einleitung in das Studium der Mineralogie; Weimar 1805. S. 341. ff. die überhaupt verdienen, hier nachgelesen zu werden. B.

des Prisma's und zwischen dieser und der Höhe aufzusuchen.

Hauy hat bei Bestimmung der Basis seines Prisma's von 116° und 64° das Verhältniß der halben großen zur halben kleinen Diagonale wie $\sqrt{5}:\sqrt{2}$ angenommen. Demnach würden die Winkel genauer berechnet 115° 22′ und 64° 38′ messen. Wollte man aus dieser Angabe ein Verhältniß für unser Prisma von ungefähr 128° und 52° herleiten, so würde man die halbe große Diagonale $= \sqrt{40}$ und die halbe kleine $= 3$ nehmen müssen. Die Winkel desselben würden dann eigentlich 129° 28′ und 50° 32′ betragen. Allein offenbar sind dann, wenn man die Natur damit vergleicht, erstere zu groß und letztere zu klein angenommen. Setzte man das Verhältniß der großen Diagonale zur kleinen $= \sqrt{21}:\sqrt{5}$, so würden die Winkel fast genau 128° und 52° messen. So leicht man indessen bei Ausmessungen vermittelst des Goniometers um einen halben Grad sich versehen kann, so stimmen doch sowohl andere als meine eigenen Beobachtungen darin überein, daß die durch eine einfache Decrescenz an den scharfen Kanten bewirkten Winkel, die in letzterm Falle fast genau 116° betragen würden, eigentlich etwas größer sind, und daß also 128° noch immer zu viel für den stumpfen Winkel des Rhombus angenommen sey.

Um völlig hinter die Wahrheit zu kommen, glaubte ich außer jener Thatsache, daß nach den genauesten Messungen jene Winkel mehr als 116° betragen, noch einen andern Umstand benutzen zu können. Es war nämlich höchst wahrscheinlich, daß das Gesetz der Decrescenz, nach welchem sich die Krystalle des Arragonits so häufig in einander schieben, ein sehr einfaches sey. In dieser Absicht mußte untersucht werden, was für ein Verhältniß zwischen den Diagonalen statt fände, wenn irgend ein Gesetz so auf die scharfe Kante eines vierseitigen Prisma's wirk-

te, daß der Winkel, welchen die dadurch entstehende Fläche mit einer andern, welche durch eine einfache Decrescenz auf den scharfen Kanten hervorgebracht wird, bildete, dem spitzigen Winkel, unter welchem die Seitenflächen des Prisma's zusammenstoßen, gleich sey. Zur Erläuterung mag Fig. 18. dienen. abfd sey die Grundfläche eines solchen Prisma's, kh die Linie, welche durch eine einfache Decrescenz an seinen spitzigen Winkeln bestimmt wird, so muß der Winkel bhk gleich seyn dem Winkel bad. Da nun die beiden Dreiecke bha und bkh einander dadurch ähnlich werden, so ist auch der Winkel bkh = bha, und es verhält sich ab:ah :: bh:hk. Um obige Aufgabe zu lösen, war es nöthig, für diese Linien aus ihrem Verhältnisse zu den Diagonalen allgemeine Ausdrücke zu finden. Man bezeichne die halbe große Diagonale mit g, die halbe kleine mit p und setze das Verhältniß der kleinern Zahl zur größern im Gesetze der Decrescenz wie x:y, so erhält man folgende Werthe für obige Linien.

$$ab = \sqrt{(bc^2 + ac^2)} = \sqrt{(p^2 + g^2)}, \text{ also}$$

$$ah = \frac{x}{y}\sqrt{(p^2 + g^2)}$$

$$bh = \sqrt{(bg^2 + gh^2)} = \sqrt{\left[\left(1 + \frac{x}{y}\right)^2 p^2 + \left(1 - \frac{x}{y}\right)^2 g^2\right]}$$

$$hk = 2cg = \frac{2xp}{y}$$

Hieraus ergiebt sich die Gleichung: $\sqrt{(p^2 + g)^2} \times \frac{2xp}{y}$

$$= \sqrt{\left[\left(1 + \frac{x}{y}\right)^2 p^2 + \left(1 - \frac{x}{y}\right)^2 g^2\right]} \times \frac{x\sqrt{(p^2 + g^2)}}{y}$$

Aus dieser findet man das Verhältniß:

$$g:p :: \sqrt{4 - \left(1 + \frac{x}{y}\right)^2} : 1 - \frac{x}{y}$$

Setzt man nun für $\frac{x}{y}$ nach und nach die einfachsten Gesetze als $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{3}$, $\frac{2}{3}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{2}{4}$, $\frac{1}{5}$, $\frac{2}{5}$, $\frac{3}{5}$ rc., und sucht hieraus das Verhältniß von g:p, so findet man, daß $\frac{1}{3} = \frac{x}{y}$

gesetzt, der Wahrheit am meisten sich nähert, und zugleich das allereinfachste Verhältniß der großen zur kleinen Diagonale nämlich das von 2:1 giebt. Die Winkel des Rhombus betragen dann 126° 52′ und 53° 8′, und diejenigen, die durch ein einfaches Gesetz der Decrescenz an den scharfen Kanten bewirkt werden, 116° 34′. Es ist also die höchste Wahrscheinlichkeit, daß sich im Arragonit die große Diagonale zur kleinen wie 2:1 verhält.

Wir gehen nun zur Bestimmung des Verhältnisses der Höhe des Prisma's zu den Diagonalen über, welches ich freilich nicht mit solcher Genauigkeit auszumitteln im Stande bin, da ich in Ermangelung hierzu tauglicher Krystalle mich bloß an Bournons Ausmessungen der Winkel seines harten kohlensauren Kalks halten muß. Um mich kürzer fassen zu können, habe ich die Flächen der Krystallisationen dieser Substanz, welche Bournon unbezeichnet gelassen, mit Buchstaben bezeichnet.

Wir wollen erstlich annehmen, daß die Flächen c und f dieser Krystalle aus einem einfachen Gesetze der Decrescenz, das auf die Kanten B und die Ecken A der primitiven Form wirkte, entstanden seyn, und daß Bournon den Winkel, unter welchem die Fläche f auf z (Fig. 7.) aufruht, richtig ausgemessen habe, wenn er ihn ungefähr 172½ schätzt. Man kann dann die Höhe des Prisma's zur halben kleinen Diagonale wie 16:1 setzen. Der Winkel, unter welchem sich die Flächen f und z vereinigen, beträgt bei dieser Annahme, genauer berechnet, 172° 53′ und der Einfallswinkel von c auf M 173° 37′. Durch ein Gesetz $\overset{12}{A}$ würden die Flächen x hervorgehen, die mit f unter 130° 49′ zusammenstoßen würden; mit der an sie gränzenden hinterwärts gelegenen Fläche bildete sie dann Winkel von 112° 36′. Die Flächen o sollen nach Bournon auf die Kanten y aufgesetzt seyn; nach der Zeichnung scheinen sie vielmehr auf den Flächen c zu

ruhen und also aus einem ähnlichen Gesetze, das auf die Kanten B der primitiven Form wirkte, zu entspringen.

Wenn übrigens Hr. v. Bournon meint, daß die Seitenflächen der Pyramide unter denselben Winkeln an einander stoßen, als die Seitenflächen des Prisma's, worauf sie ruhen, so ist dies mathematisch unmöglich. Bei unserer Annahme würde der Einfallswinkel der Fläche c auf f 119° 6', und der von c auf die angränzende hinterwärts liegende Fläche 127° 14' betragen. Man sieht hieraus, welchen Irrthümern man sich aussetzt, wenn man bei Bestimmung der Winkel sich bloß des Goniometers, und nicht des Calculs zugleich bedient.

10.

Chemische Untersuchung des St. Andreasberger Pharmakoliths.

von

Dr. John.

Schon vor einigen Jahren war dieses Fossil unter den Namen des weißen Arseniks, Arsenikblüte u. s. w. in St. Andreasberg bekannt. Das seltene Vorkommen desselben war indessen Schuld, daß es der Aufmerksamkeit der Mineralogen und Chemisten entzogen wurde, und daher unbekannt blieb. Ich würde schon früher dieses Fossil, das ich selbst vor einigen Jahren von seinem Fundorte aus der Grube Samson brachte, wo es in einer perpendiculär laufenden Quarz-Ader vorkam, der Analyse unterworfen haben, wenn nicht meine bisherigen Reisen und die Abwesenheit meiner dort gesammelten Fossilien mich daran gehindert hätten.

Folgendes sind die wenigen Versuche, die ich damit angestellet habe:

Es hat stets eine mehr oder weniger schneeweiße Farbe, kömmt in feinen prismatischen Nadeln vor, welche büschelförmig zusammengehäuft und oft sehr mit einander verwachsen sind. Die Begleiter desselben sind Bleiglanz und zelliger, etwas eisenschüßiger Quarz, auf denen der Pharmakolith aufliegt. Die übrigen Kennzeichen hat es vollkommen mit dem Fürstenberger Pharmakolith gemein.

Es zeigt sich auf der Kohle sehr strengflüßig. Bei einem anhaltend fortgesetzten Blasen schmilzt es zu einer undurchsichtigen Perle, welche nach und nach Arsenikdämpfe ausstößt.

Quantitative Untersuchung.

Nachdem ich mich durch wenige vorläufige Versuche von der Qualität der Bestandtheile unterrichtet hatte, unternahm ich auf folgende Weise die Untersuchung der Quantitäten.

a. 46 Gran wurden in einer Retorte, die mit der Gasentbindungsröhre in Verbindung gebracht war, $\frac{1}{4}$ Stunde lang geglühet. In die Kugel ging eine wasserhelle farbenlose Flüßigkeit über, welche durch Reagentien nicht verändert wurde, mithin in reinem Wasser bestand. Das Gewicht desselben betrug $10\frac{1}{2}$ Gran.

b. Das in der Retorte zurückgebliebene Fossil, welches nur seinen Glanz verloren hatte, wurde mit Salpetersäure übergossen. Es entstand eine starke Erhitzung, ohne daß sich das Fossil auflösete. Bei Verdünnung der Masse mit Wasser geschah die Auflösung schon in der Kälte ganz vollständig. Ich brachte sie auf das Filtrum, wodurch sich 2 Gran Quarzkörner absonderten.

c. Ich zersetzte hierauf die filtrirte Flüßigkeit mit dem Aussüßewasser durch essigsaure Bleisolution. Der dadurch entstandene gewaschene und schwach geglühete Niederschlag wog 60 Gran. Mit Kohle in einer Retorte ge-

glühet, sublimirte sich Arsenik, und in der Retorte blieb metallisches Blei mit Kohle vermengt zurück.

Da nun nach Klaproths Untersuchung 100 Theile arsensaures Blei $33\frac{1}{2}$ Theile Säure enthalten, so zeigen jene 60 Gran $20\frac{1}{10}$ Gran Arseniksäure an.

d. Die von der Arseniksäure befreiete Flüßigkeit wurde durch Verdunstung etwas in die Enge gebracht, und dann so lange mit kohlensaurem Natrum kochend versetzt, als noch ein Niederschlag Statt fand. Letzterer wurde sorgfältig gesammelt, gewaschen und scharf getrocknet. Er wog 22 Gran, und bildete, mit Schwefelsäure übergossen, unter Entwickelung der Kohlensäure reinen Gyps. Jene 22 Gran kohlensaurer Kalkerde sind genau 12 Gran reiner Kalkerde gleich.

e. 46 Gran dieses arsensauren Kalks sind folglich zerlegt worden in:

Arseniksäure	20,10
Kalkerde	12
Wasser	10,50
Beigemengten Quarz	2
	44,60
Verlust	1,40
	46.

Da die 2 Gran Quarz dem Pharmokolith nur mechanisch beigemengt sind, so sind die Bestandtheile im Hundert:

Arseniksäure	45,68
Kalkerde	27,28
Wasser	23,86
Verlust	3,18
	100.

Nachtrag

vom

Geh. Oberbergrath Karsten.

Hr. D. John hat die Güte gehabt, mir von dem der Zerlegung unterworfenen Harzer Pharmakolith ein Stück zu zeigen, und ich bin dadurch in den Stand gesetzt worden, alles das zu bestätigen, was der Hr. Verf. vorstehenden Aufsatzes über die mineralogischen Verhältnisse dieses Fossils erwähnt. Obwohl das Vorkommen des Pharmakoliths zu Andreasberg, wo auch Gediegen-Arsenik und Rauschgelb nebst Kalkspath brechen, nicht befremdend seyn kann, so ist es dennoch nicht weniger interessant. Ich finde auch, außer dem 4seitigen zelligen Quarze und Bleiglanz, die Hr. J. ganz richtig angiebt, noch ein drittes Fossil diesem Pharmakolith beigemengt, welches aber an dem einzigen mir vorgelegten Stücke zu undeutlich ist, als daß es sich genau bestimmen ließe. Indessen schreibe ich darüber in diesen Tagen an Hrn. Heron de Ville Fosse, dem ich schon mehrere interessante Aufschlüsse über die Harzer Lagerstätte und einzelne Fossilien derselben verdanke, nach Clausthal, und hoffe dadurch binnen einiger Zeit in den Stand gesetzt zu werden, dem Publico hierüber ein Mehreres mitzutheilen.

II.

Ueber die Krystallisation des kohlensauren Natrons;

vom

Prof. Bernhardi.

Hauy ist bei Beschreibung der Krystallisation des kohlensauren Natrons nicht seinen eigenen Beobachtungen,

gen, sondern den Bemerkungen Romé de Lisle's gefolgt. Aus gegründetem Mistrauen gegen dessen Angaben mag es daher wohl geschehen seyn, daß er nicht nach seiner gewöhnlichen Methode die primitive Form dieses Salzes mathematisch bestimmt, sondern nach de Lisle das Oktaeder mit rautenförmiger Basis als Grundgestalt angenommen hat, und in Rücksicht der Winkel dessen oft ziemlich unrichtigen Ausmessungen gefolgt ist. Wären De Lisle's Angaben in der Natur gegründet, so würden die Diagonalen der rautenförmigen Basis der beiden Pyramiden, aus welchen man das Oktaeder zusammengesetzt betrachten kann, sich wie $\sqrt{3}:1$ verhalten, indem die Seitenlinien der Grundfläche unter Winkeln von 120° und 60° zusammenstößen. Vereinigten sich nun die Flächen der beiden Pyramiden unter 76°, so würde man das Verhältniß der halben kleinen Diagonale der Basis zur Höhe jeder Pyramide ungefähr wie $\sqrt{20}:3$ annehmen können, wo dieser Winkel 75° 32′ messen würde.

Durch die Güte des Hrn. Prof. Trommsdorff, der mir mehrere sehr ansehnliche Krystalle dieses Salzes mittheilte, wurde ich in den Stand gesetzt, die Richtigkeit dieser Angaben genau zu prüfen. Ich bemerkte sogleich, daß die Flächen der Pyramiden an ihrer Basis sich nicht unter gleichen Winkeln vereinigten, sondern daß die, welche ich Tafel 6. Fig. 1. mit M bezeichnet habe, unter stumpfern, als die mit P bezeichneten, zusammenstießen. Jener Winkel mochte nämlich ungefähr $81\frac{1}{2}$°, dieser 77° betragen. Die Winkel der Basis fand ich hingegen genau zu 120° und 60°. Aus diesen Verhältnissen mußte ich schließen, daß die Basis der Pyramiden kein Rhombus, sondern ein Rhomboid sey, und es kam darauf an, das Verhältniß seiner Seitenlinien zu finden. Zur Bestimmung desselben diente mir besonders die Fig. 3. mit c bezeichnete Fläche, die auf der einen Kante, die der

Seitenlinie jenes Rhomboids entsprach, ungefähr unter 124°, auf der andern unter 116° aufruhete, und die höchst wahrscheinlich durch ein einfaches Gesetz der Decrescenz an den Ecken entstanden war. Setzte man nun bei dieser Annahme das Verhältniß der Seitenlinien des Rhomboids wie 13:12, so betrugen jene Winkel genauer 123° 58′ und 116° 2′, welches also mit jener goniometrischen Bestimmung übereintraf. Dieses Rhomboid (Fig. 6.) hat viel Aehnlichkeit mit der Basis der primitiven Form des Gypses, es unterscheidet sich aber dadurch, daß nicht der Winkel o′oe, sondern oeo′ 60° mißt. Hierdurch erhält es die Eigenschaften, daß eine von o auf o′e′ senkrecht gezogene Linie $= \sqrt{108} = 6\sqrt{3}$ ist, und die Linie o′e′ so theilt, daß o′d : de′ :: 7 : 6. Eine Linie hingegen von o auf eo′ gezogen theilt letztere nach einem irrationalen Verhältnisse.

Es war nun noch das Verhältniß der Höhe der Pyramiden zur Basis zu bestimmen. Setzt man (Tafel 6. Fig. 7.) cd $= \frac{1}{2}$ od (Fig. 6.) $= \sqrt{27}$, so kann man ac zu $\sqrt{20}$ annehmen, also cd : ac :: $3\sqrt{3} : 2\sqrt{5}$. Bei dieser Voraussetzung vereinigen sich die Flächen MM′, genauer berechnet, unter 81° 26′, und PP′ unter 76° 54′, welches mit der Natur übereinstimmt.

Als primitive Form des kohlensauren Natrons ist also ein Oktaeder, dessen Pyramiden auf einem Rhomboid ruhen, anzusehen, eine Form, welche, wenn man Hauy's Tabellen über die primitiven Formen aller Krystallisationen (Traité de Minéralogie, T. 1. p. 275.) vergleicht, völlig neu zu seyn scheint. Dies ist sie indessen nicht, sondern ein ähnlicher Fall ist schon bei der Kupferlasur von Hauy selbst bemerkt worden. Er hat aber diese Form, gegen seine sonstige Genauigkeit, nicht von den Oktaedern, deren Basen bloß Rauten sind, getrennt.

Bestimmbare Formen.

1. **Primitives k. N.** (Tafel 6. Fig. 1.) PM. Diese Form, welche **Romé de Lisle** angiebt, habe ich, so wenig als **Hauy**, unter einer sehr bedeutenden Anzahl von Krystallen bemerken können.
P M

2. **Basisirtes** (Fig. 2.) PM $^{1}A^{1}$. Die primitive Form mit abgestumpften Endspitzen. Es ist die gemeinste Krystallisation.
P M o

3. **Dodecaedrisches** (Fig. 3.) PM $^{1}E^{1}$ $^{1}A^{1}$. Die vorige Gestalt mit abgestumpften Ecken E.
P M c o

4. **Bisunitäres** (Fig. 4.) PM $\overset{1}{D}$ $^{1}A^{1}$. Die basisirte Varietät, an welcher die Kanten zwischen P, P′ abgestumpft sind.
P M r o

5. **Triunitäres** (Fig. 5.) PM $\overset{1}{D}$ $^{1}E^{1}$ $^{1}A^{1}$. Die dritte und vierte Varietät sind hier vermengt.
P M r c o

Maße der vorzüglichsten Einfallswinkel.

von P auf P′	76° 54′
— M — M′	81° 26′
— P — M und von P′ auf M′	143° 42′
— P′ — M und von P auf M′	67° 39′
— P — o	141° 32′
— M — o	139° 17′
— P — e	108° 27′
— M — die angränzende, hinterwärtsliegende, c gegenüberstehende Fläche	107° 51′
— P — r	128° 28′
— c — r	116° 2
— o — c und r	90°

20.

Notizen.

1.

Ueber die Klangfiguren;

vom

Prof. Oersted.

(Aus einem Schreiben an den Herausgeber.)

— Für Ihr Journal habe ich jetzt eine Abhandl. beinahe fertig, worin ich meine Entdeckungen über die Klangfiguren, wovon ich in Voigt's Magazin Bd. 9. S. 31. und in Ihrem N. allg. Journ. d. Chem. Bd. 6. schon gesprochen, weiter ausgeführt habe. Ich habe mich jetzt durch die bestimmtesten Ausmessungen überzeugt, daß überall, wo Chladni triangulaire oscillirende Räume annimmt, und die Staublinien als sich kreutzend angiebt, lauter Hyperbolen Statt finden; so, daß also die Figur, welche Chladni als zwei sich kreutzende Diagonalen eines Quadrats darstellt, eigentlich aus zwei vollständigen Hyperbolen, deren Axen sich kreutzen, besteht.

Eine vierzöllige Quadratscheibe, die in 1600 kleine Quadrate eingetheilt ist, hat mir zu den Ausmessungen, doch nicht ohne Hülfe anderer Kunstgriffe, gedient. In der physikalischen Erklärung des Phänomens bin ich hiedurch sehr viel weiter gekommen, nur würde die Entwickelung derselben einen Brief zu weit ausdehnen. Es wundert mich nicht, daß Chladni, dessen Verdienste um die Physik der Töne ihm einen dauernden Platz in der Geschichte der Wissenschaft erwerben werden, dieses wahre Verhältniß übersehen hat. Ich habe es auch erst durch das Lycopodium entdeckt; mit Sand zeigt es sich nicht so deutlich. Zwar kann man jetzt auch im Sande die wahre Figur immer finden; aber je stärker der Strich mit dem Bogen geschieht, und je dünner die Scheibe wird, desto spitziger werden die Hyperbolen, und sind daher um so viel leichter mit Linien, die sich unter einem Winkel schneiden, zu verwechseln, je größer die Fertigkeit des Experimentators ist. Die kleinen Staubhügel, wovon ich in den frühern Anzeigen gesprochen, kommen immer mit der größten Regelmäßigkeit vor. Ihre Entstehung und Bewegung wird jeden Beobachter überzeugen, daß jede Totaloscillation einer Scheibe oder einer Saite aus unzählbaren in einander greifenden Partialoscillationen zusammengesetzt ist, und zugleich wird man sich zu der Annahme genöthigt finden, daß diese Partialoscillationen an Schnelligkeit zunehmen, in dem Grade, wie sie sich den ruhenden Punkten nähern. Mit Hülfe dieser Versuche beweise ich, daß die größte innere Zitterung mit der kleinsten äußern zusammenfällt, also in den sogenannten ruhenden Punkten Statt findet. Hiedurch erkläre ich, wie sich die Oscillationen durch die ruhenden Punkte fortpflanzen können. Endlich gebe ich auch einen Beitrag zur Theorie der Anziehung, welche ich in diesen Versuchen zwischen dem Staube und der Scheibe bemerkt habe. —

2.

Ueber Berthollet's Angabe des Verhaltens der Kohlensäure zum Baryt- und Kalkwasser;

von

V. Rose.

(Aus einem Schreiben an den Herausgeber.)

— Die Zweifel, welche Sie gegen Berthollet's Meinung äußern (S. oben S. 297. die Anm.), sind gegründet und werden durch meine Versuche bestättigt.

1. In ein Glas, welches $9\frac{1}{2}$ Unze, also 16 Cubikzoll, Wasser faßte, wog ich 6 Unzen = 10 Cz. Kalkwasser und füllte nun den leeren Raum mit Kohlensäure, dadurch, daß ich die Röhre aus einem Glase, in welchem Kohlensäure aus Marmor und Schwefelsäure sich entwickelte, hineinführte. Das Kalkwasser wurde nun gut geschüttelt und dadurch milchig, was sich aber durch Absetzen von kohlensaurem Kalk aufklärte.

2. Die filtrirte Flüßigkeit zeigte folgende Eigenschaften: a. der Geschmack war wie schwaches Kalkwasser; b. Lackmuspapier blieb blau; schwach geröthetes Lackmuspapier wurde wieder blau; c. concentrirte Schwefelsäure so wenig als concentrirte Salpetersäure entwickelten Luftblasen; d. weder Kalkwasser noch Barytwasser bewirkten die mindeste Trübung; e. kleesaures Kali verursachte einen starken Niederschlag.

3. In die von diesen Versuchen übrig gebliebene Flüßigkeit ließ ich nun aufs Neue Kohlensäure treten: sie trübte sich wiederum, klärte sich aber bald wieder auf und verhielt sich nun so, wie eine Auflösung von kohlensäuerlichem Kalk in kohlensaurem Wasser: sie färbte Lackmustinctur sehr roth, entwickelte mit concentr. Schwefelsäure

häufige Luftblasen, fällete Baryt- und Kalkwasser sehr stark.

4. Zu dieser sauren Kalkauflösung that ich jetzt Kalkwasser so lange, bis nach tüchtigem Umschütteln die letzte Trübung nicht mehr völlig verschwand, worauf sie filtrirt wurde. Hier hatte ich nun eine Auflösung von kohlensäuerlichem Kalk in der möglichst kleinen Menge Kohlensäure, oder Berthollet's neutralen kohlensauren Kalk (wie er etwa in einer mit Auflösung eines kohlensauren Alkali versetzten Gypsauflösung vorhanden seyn könnte). Diese hatte folgende Eigenschaften: a. sie schmeckte kreidenhaft; b. Lackmustinctur wurde nicht merklich geröthet, sondern blieb fast unverändert; c. concentrirte Schwefelsäure entwickelte bemerkbar Luftblasen, aber weit schwächer als die der vorigen Flüßigkeit; d. Kalkwasser und Barytwasser bewirkten sogleich eine Trübung, die nicht wieder verschwand.

5. Mit dem Barytwasser verhält es sich eben so; läßt man weniger Kohlensäure hineintreten, als nöthig ist, den Baryt in kohlensäuerlichen zu verwandeln, so ist das übriggebliebene eben so reines Barytwasser, wie vorhin, nur natürlich schwächer. Durch Zusatz einer größern Menge Kohlensäure wird aller Baryt ausgeschieden, aber auch sogleich ein Antheil wieder aufgelöst.

6. Diese Versuche, glaub' ich, beweisen: 1. daß sowohl im Baryt- als Kalkwasser jede Blase von kohlensaurem Gas erst unauflöslichen kohlensäuerlichen Baryt oder Kalk erzeugt; 2. daß, wenn man ganz genau die nöthige Menge von Kohlensäure anwendet, aber auch nicht das mindeste mehr, so müßte alles Aufgelösete sich abscheiden und die filtrirte Flüßigkeit reines Wasser seyn; 3. wenn aber mehr Kohlensäure hinzukömmt, so wird ein größerer oder geringerer Antheil des Niederschlags wieder aufgelöst. Es ist sicher nicht der Fall, daß, wie Berthollet meint, kohlensäuerlicher und kohlensaurer Kalk sich gleich-

zeitig bilden. Seiner Forderung, aufzuhören, „sobald die Flüßigkeit nicht mehr getrübt wird", ist durchaus nicht zu genügen, da die Flüßigkeit durch die Bewegung der Gasblasen immer trüb erhalten wird, und besonders bei dem Kalkwasser kommt man nur gar zu leicht dahin, daß zu viel einströmt und die trübe Flüßigkeit wieder heller zu werden anfängt.

7. Ich bemerkte vorhin (3.), daß die durch frische Kohlensäure aufs Neue getrübte Flüßigkeit bald wieder völlig klar würde. So verhält es sich aber, nach meiner oftmahligen Erfahrung, nicht mit dem ganzen Kalkwasser, aus welchem kein Kalk abgesondert wurde: man mag auch noch so viel Kohlensäure hindurch strömen lassen; es bleibt immer etwas trübe. Folgender Versuch wird dies beweisen: in ein 12 Unzen fassendes Glas that ich 2 Unzen Kalkwasser und füllte den darüber befindlichen Raum mit Kohlensäure. Durch Umschütteln wurde das Kalkwasser trübe, doch bald viel heller, aber es blieb etwas unaufgelöst, was auch durch das längste Schütteln nicht verschwand; auch dann nicht, als noch zwei Mahl frische Kohlensäure hineingeleitet wurde. That man aber zu dem Kalkwasser noch destillirtes Wasser, so löste sich beim Umschütteln alles klar auf. Der Kalk ist also im kohlensauren Zustande weniger auflöslich als im reinen; gleichwie die übrigen Alkalien. —

Intelligenzblatt
des
Journals für die Chemie und Physik,
für die auswärtige Literatur.

No. II.

Nicholson's Journal of natural Philosophy etc. February 1807. No. 66.

I. Account of a Fact, not hitherto observed, that the Galvanic Power heats Water while decomposing it in Part. In a Letter from Mr. John Tatum, Jun. 81. — II. Account of the Discovery of the Means of illuminating by the Gas from Coal, by Dr. Clayton, previous to the Year 1664. In a Letter from Mr. John Webster, 83. — III. Observations on the Metallic Composition of the Specula of reflecting Telescopes, and the manner of casting them; also a method, of communicating to them any particular Conoidal Figure; with an attempt to explain, on scientific Principles, the Grounds of each Process, and occasional Remarks on the Construction of Telescopes. By the Rev. J. Little 84. — IV. On the Absorption of Electric Light by different Bodies and some of their Habitudes with respect to Electricity. In a Letter from Mr. William Skrimshire, jun. 101. V. Observations upon the Marine Barometer, made during the Examination of the Coasts of New Holland and New South Wales, in the Years 1801, 1802 and 1803. By Matthew Flinders, Esq. 107. — VI. Letter from

a Correspondent on the Exhibition of the Invisible Girl 119. — VII. Description of a new permanent Compensation-Balance for a Time-keeper. By Mr. W. Hardy 120. — VIII. Description of an expanding Band Wheel to regulate the Velocity of Machinery. By Mr. Andrew Flint 126. — IX. Account of a Discovery of Native Minium. In a Letter from J. Smithson, Esq. J. R. S. to the Right Hon. Sir Jos. Banks, K. B. P. R. S. 127. — X. Account of a new semi-metallic Substance, called Menacane and its Ores. By the late G. Mitchel, M. B. 128. — XI. On the Cultivation of Grapes. By G. Cumberland Esq. 140. — XII. Useful Notes and Observations respecting the Islands of Orkney and Shetland. By Patrik Neil, A. M. 145. — XIII. Description of a very useful Bolt for Bookcase Doors. By Mr. P. Herbert. 154. — XIV. Description of an improved Door Latch. By Mr. John Antis 155. — Scientifics News. Method of preventing Wet from being introduced into Rooms by Windows which shut together like folding Doors 156. — Extemporaneous Printing Press, used by Country Comedians 157. — Art of Printing from Designs upon the surface of Store 158. — Gilding by Means of Zinc 159. — Clock of the famous John Harrison, which does not require cleaning 159.

The Philosophical Magazine, comprehending the various branches of Science, the liberal and fine Arts, Agriculture, Manufactures and Commerce. By Alexander Tilloch. Vol. XXVII. February 1807. No. 105.

I. Memoir upon the Apes with imperfect Hands, or the Ateles. By Geoffroy St. Hilaire P. 3. — II. Account of the Success of the American Expedition of Discovery under the Command of Captain Lewis; communicated in a Letter from Captain Clark to this Brother General Clark. 13. — III. Extract of a Manuscript Memoir by Mr. Paysse, upon Coffee. Communicated by Mr. Parmentier 18. — IV. Description of a Compound Gasometer, for Purposes where uniform Pressure is essential, by the Application of the Hydrostatic Regulator. By Joseph Steevens, Esq. 34. — V. Experiments upon the various Species of Chinchona. By Mr. Vauquelin 36. — VI. On the Culture of Turnips by the Drill and by the Broadcast Method, showing the Superiority of the former. By Charles Layton, Esq. of Reedham Hall, Norfolk 53. — VII. Description of the Fire-Escape invented by Daniel Maseres, Esq. Communicated by B. M. Forster, Esq. 54. — VIII. On preserving Turnips as Food for Cattle in Winter. By Mr. James Dean, of Exeter 59. — IX. Some Account of Polyautography; a Discovery lately made of Printing from Stone 60. — X. The Reviewer of Mr. Bonnycastle's Trigonometry in Reply to the Observations of Mr. Thomas Keith 61. — XI. A third Series of Experiments on an artificial Substance which possesses the principal characteristic Properties of Tannin; with some Remarks on Coal. By Charles Hatchett, Esq. F. R. S. 64. — XII. Report of Surgical Cases in the City Dispensary, Grocers-Hall-Court, Poultry, from the 1st of October to the 31st. of Decbr. 1806: with Observations on a Case of umbilical Hernia of many years standing, in which the Operation

was performed, and attented with the most complete Success: and also Remarks on some Cases in which the mercurial Salivation has taken place, on the Exhibition of small Doses of Calomel 77. — XIII. Detected Imposition 82. — XIV. On Mr. A. G. Eckhardt's Regulator for powerful Machinery; and on the Application of the Labour of Animals as a moving Power on the Outside of a Walking-wheel 82. — XV. Proceedings of Learned Societies 84 *). — XVI. Intelligence

*) Königl. Societät in London. Den 22sten und 29. Jan. und 5. Febr. wurde von Herrn Davy eine Abhandl. Herschel's vorgelesen, betreffend die concentrischen Farbenringe, welche man zwischen ein Paar an einander gelegten, oder sonst in Berührung gebrachten Glaslinsen, einer Sammlungs- und Zerstreuungslinse nämlich, wahrnimmt. Er beschreibt darin eine große Menge von Versuchen, welche er mit Linsen von 120 Fuß Focaldistanz, bis zu den gewöhnlichsten herab angestellt hat. Durch die Linse von 120 Fuß Brennweite erschienen die Ringe schwarz und weiß, durch eine von 40 Fuß Brennweite roth, durch eine von 14 Fuß violet u. s. w. Herschel zieht aus allen seinen Versuchen das Resultat, daß man dem Lichte nicht, wie Newton gethan, Anwandlungen des leichtern Durchgehens oder Zurückgehens (fits of easy transmission or reflexion) zuschreiben könne, sondern eine andere Ursache davon aufsuchen müsse, welches er in einem andern Aufsatze zu leisten sich anheischig gemacht hat.

Am 12ten Febr. wurde eine Abhandlung von E. Home, enthaltend Beobachtungen über den Magen der Thiere vom Wallfischgeschlecht, vorgelesen. Der verstorbene Hunter fand, daß die wallfischartigen Thiere (als Ausnahme von dem bei andern fleischfressenden Thieren Gewöhnlichen) einen Magen haben, der aus vier Höhlungen oder Säcken besteht, durch welche die Nahrung hindurch gehen muß, ehe sie in Chylus umgeändert wird. Herr Home, obgleich er, wie er sagt, mehrere dieser Thiere untersucht und noch eben jetzt einen dickschnautzigen Delphin (bottle-nosed porpoise), dessen Magen aus sechs solchen Säcken besteht, zergliedert hat, hat nur die genaue Ausmessung dieser Theile vornehmen können, ohne im Stande zu seyn, einen befriedi-

and Miscellaneous Articles: — Miscellaneous. — Scientific Notice — Geology — List of Patents for New Inventions — Meteoological Table 92 — 96.

Journal de Physique etc. par Delamétherie. Fevrier 1807.

Mémoire sur deux nouvelles classes de conducteurs galvaniques; par Mr. Erman 121. — Sur la Blende; par le Prof. Proust. 150. — Observations faites le 1er Octobre 1806 sur l'éboulement du Ruffiberg, dans le Canton de Schwytz; par Theodore de Saussure 154. — Troisième Suite des recherches sur les lois de l'affinité; par Mr. Berthollet 168. — Nouvelles littéraires 188. — Tableaux météorologiques; par Bouvard 190.

Annales de Chimie etc. Fevrier 1807. No. 182.

Extrait d'un mémoire sur deux nouvelles classes de conducteurs galvaniques; par Mr. Erman 113. — Rapport sur un mémoire de Mr. Berthollet fils, ayant pour titre: Recherches sur l'action réciproque du soufre et du charbon; par MM. Fourcroy, Deyeux et Vauquelin 127. — Expériences sur le soufre liquide de Lampadius 145. — Considérations sommaires sur les couleurs irisées des corps réduits en pellicules minces; suivies d'une expli-

---

genden Grund dieser wichtigen Verschiedenheit des organischen Baues anzugeben.

Den 19. Febr. wurde die Einleitung zu einem interessanten Aufsatze über die Rinde der Bäume von Hrn. Knight, vorgelesen. In dieser Einleitung druckt sich Herr Knight, selbst nach zwanzigjährigen Untersuchungen, mit großer Bescheidenheit und rationalem Skeptizism über unsere Kenntniß des Wachsthums und der Wichtigkeit der Rinde der Bäume aus.

cation des couleurs de l'acier recuit et de celles des plumes de paon; par C. A. Prieur 154. — Notice sur le tartrite de Chaux contenu dans le tartrite acidule de potasse; par Mr. Destouches 180. — Recherches sur la force assimilatrice dans les végétaux; par Mr. Henry Braconnot 187.

Journal des Mines etc. Fevrier 1807. No. 122.

Description succincte de la Mine de plomb du Huelgoat en Bretagne; par J. F. Daubuisson, Ingénieur des Mines 81. — Analyse de quelques Sulfures métalliques; par Mr. Gueniveau, Ingenieur des Mines 105. — Observations sur la chaleur souterraine, faites aux mines de Poullaoyen et du Huelgoat en Bretagne par J. F. Daubuisson 119. — Sur la découverte du Palladium, avec des observations sur les autres Substances, qui se trouvent dans le platine brut; par W. H. Wollaston 131. — Suite des Observations de Ch. Hatchett, sur le changement de quelques-uns des principes prochains des végétaux en bitume; et expériences analytiques sur une substance particulière, qui se trouve dans la houille de Bovey (Bovey Coal) 147. — Annonces concernant les Mines, les Sciences et les Arts: Mémoires de Chimie, contenant des analyses de minéraux par Martin Henry Klaproth etc., traduit de l'Allemand par B. M. Tassaert deux Vol. in 8vo.



DATOLITH.

Fig. 1.

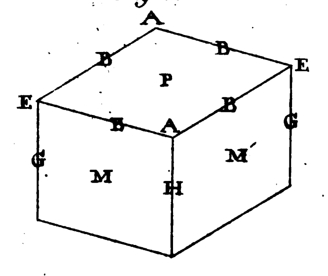


Fig. 2.

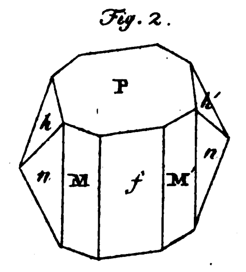
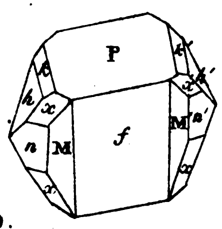


Fig 3.

Fig. 4.



DIOPSID.

Fig. 1.

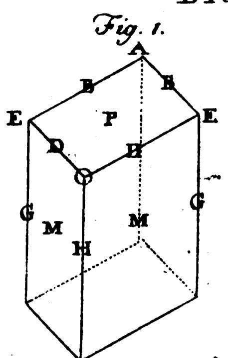
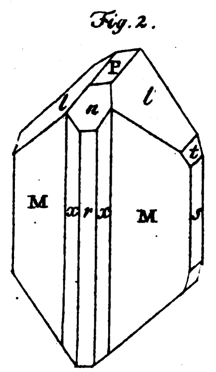


Fig. 2.



KOHLEN SAVRER KALK.

Fig. 2.

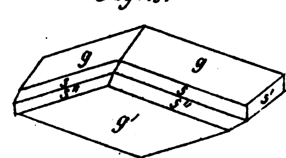
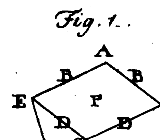
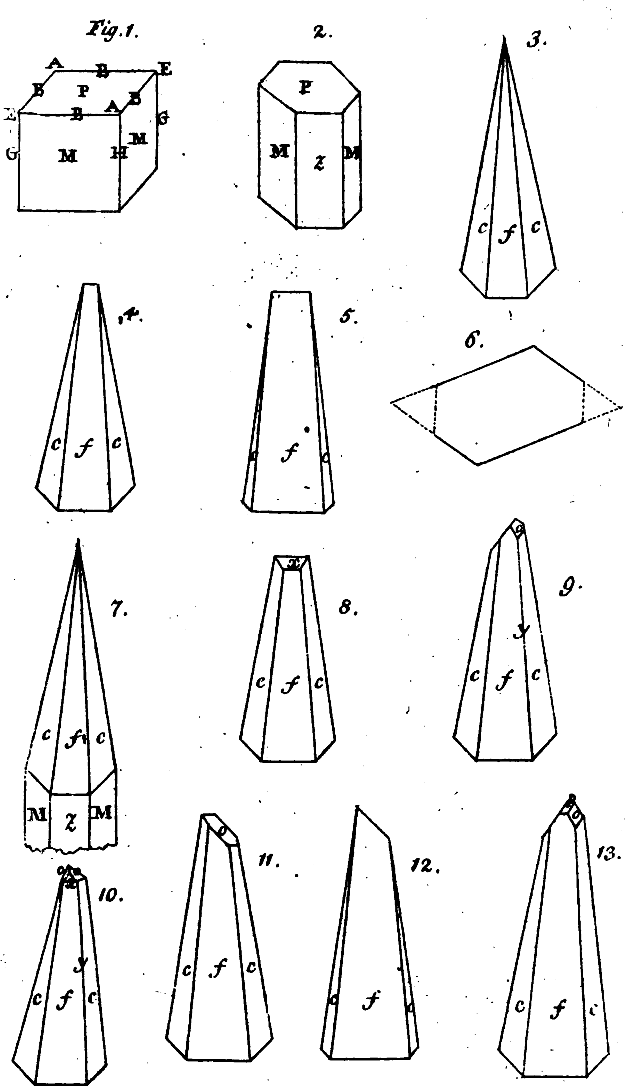
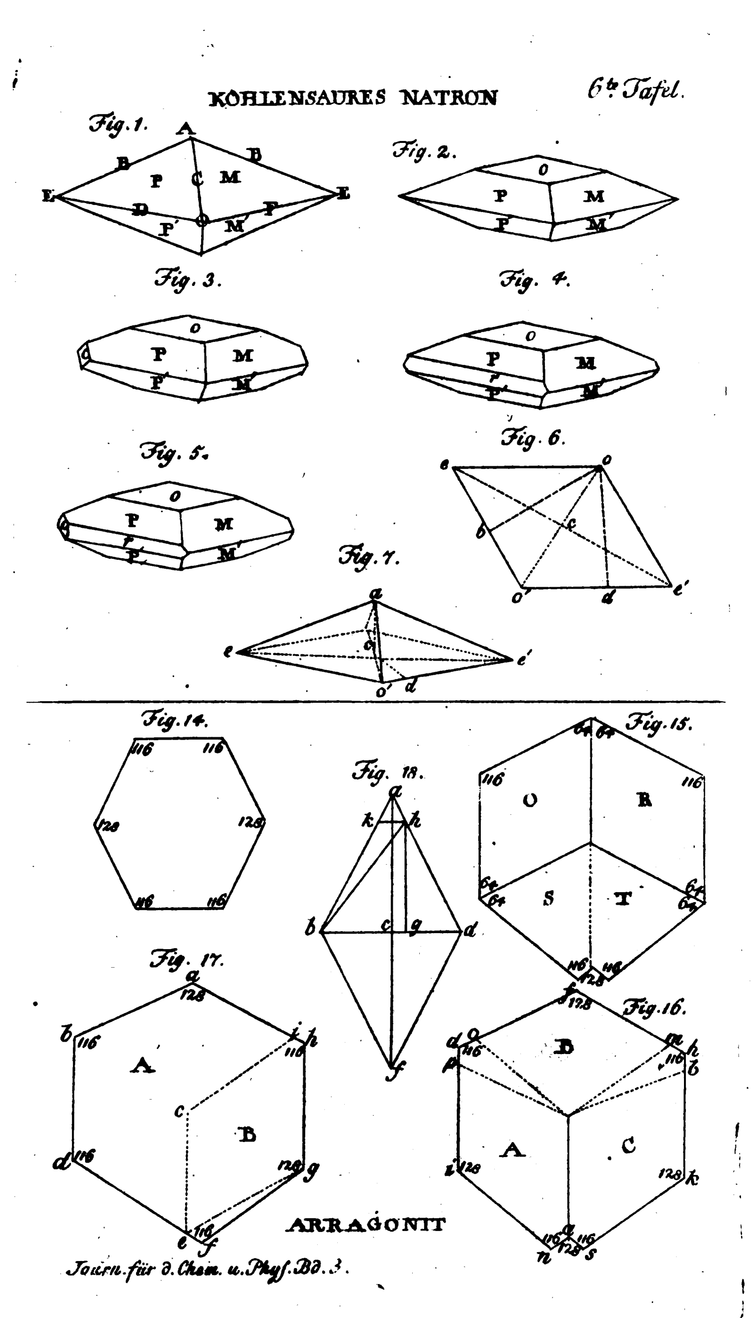


Fig. 1.




Fig. 1.
A
B
E
B
P
B
A
E
B
G
M
G
M
H
2.
P
M
z
M
3.
c
f
c
4.
c
f
c
5.
f
6.
7.
c
f
c
M
z
M
8.
x
c
f
c
9.
o
y
c
f
c
10.
y
c
f
c
11.
o
c
f
c
12.
f
13.
c
f
c


KOHLENSAURES NATRON
Fig. 1.
Fig. 2.
Fig. 3.
Fig. 4.
Fig. 5.
Fig. 6.
Fig. 7.
Fig. 14.
Fig. 15.
Fig. 16.
Fig. 17.
Fig. 18.
ARRAGONIT

20.

Thatsachen zur Geschichte der blausauren Verbindungen,

vom

Professor Proust.

Uebersetzt *) von A. F. Gehlen.

Das im Handel befindliche Berlinerblau ist selten rein: schon Scheele bemerkte dieses. Außer der Thonerde, die einen Theil davon ausmacht, findet man darin oft Kieselerde, kohlensauren und schwefelsauren Kalk, schwefelsaures Kali, phosphorsaures Eisen, rothes Eisenoxyd, Schwefel, öligtes Ammonium rc. Um daher die Natur dieser Verbindung zu studiren, darf man sich keines andern Blaus bedienen, als solches, das ohne Alaun bereitet und mit Säure und siedendem Wasser hinlänglich ausgewaschen worden. Nach einer Bemerkung Berthollet's scheint es selbst, daß das blausaure Kali sich so fest an das Berlinerblau hängen könne, daß es bis zu einem gewissen Punkt durch das Auswaschen nicht fortgebracht werden kann **). Ich würde indessen doch nicht mit ihm

*) Annales de Chimie, T. LX. (No. 179. Novbr. 1806.) p. 185—224, (No. 180. Decbr. 1806. 225—252.

**) Annales de Chimie, T. I. p. 32. von Crell's Annalen, 1795. I. S. 73. Essai de Statique chimique, T. 2. p. 253. G.

glauben, daß der Hinterhalt von diesem Salze als ein wesentlicher Bestandtheil des Berlinerblaus anzusehen sey; denn gut bereitetes, und man findet dergleichen im Handel, zeigt in dem Rückstande von der Destillation desselben keine Spur von salziger Substanz.

Das ohne Alaun bereitete Berlinerblau ist kupferfarbig, wie der feine Indig. Es verliert beim Verbrennen nicht mehr als 0,45. Der Rückstand ist dann rothes Oxyd, ohne einige fremde Beimischung.

Wirkung der Alkalien.

Das mit kaustischem Kali behandelte Berlinerblau läßt einen Rückstand, der bloß aus rothem Oxyde und Thonerde besteht. In der Farbe ist er dem Kermes ähnlich, wenn das Blau gut war; war es hingegen mit Thonerde überladen, so ist sie blaß und erdig, so daß man aus der Farbe seines Rückstandes recht gut seine Beschaffenheit beurtheilen kann.

Säuren, womit man einen solchen gut ausgewaschenen Rückstand behandelt, stellen gar keine Farbe daraus dar, welches beweist, daß man schon durch eine einzige Operation das Berlinerblau aller seiner Farbe berauben könne; aber dazu muß es sehr fein gepülvert seyn, was ziemlich schwer ist *). Man thue nur einige Tropfen Kali

*) Nach Berthollet gehet bei der Wirkung des Alkali nur eine, nach den Umständen mehr oder weniger weit gediehene, Theilung der Bestandtheile vor, Essai de Statique chimique, T. II. p. 205. §. 332. Indessen hat er früher, Annales de Chimie, T. I. p. 31., von Crell's Annalen, 1795. I. 70., auch gesagt, daß bei einem Uebermaß von Alkali und durch langes Sieden, (also bei größerer chemischer Masse), das Berlinerblau in einer einzigen Operation zerlegt werden könne. — Ich weiß nicht, ob Vielen ein Mittel bekannt seyn mag, wodurch man das Berlinerblau höchst fein bekommen kann: man tränke es mit Branntwein; es löscht sich dann, wie gebrannter Kalk, den man mit Wasser ge-

in Wasser, welches durch frisch gefälletes Berlinerblau gefärbt ist; letzteres wird sich vollständig entfärben, und das niedergefallene Oxyd giebt nachher, wenn man es mit Säure befeuchtet, nicht die mindeste Spur von Farbe. In dem gewöhnlich befolgten Verfahren trift es sich oft, daß der ochrige Rückstand entweder Ueberbleibsel von durch das Kali nicht angegriffenem Blau oder ein Gemisch von blausaurem und eisenhaltigem kohlensauren Kali, oder selbst alle diese drei Substanzen mit einander enthält. Ich werde zwei von diesen Fällen untersuchen; über den dritten wird man dann leicht urtheilen können.

Setzt man z. B. eine Säure zu einem gut ausgewaschenen Rückstande, der noch Blau enthält, so wird sich dieses nicht eher in pulverigen Theilchen zeigen, als wie es von der Säure des gelben Oxydes entledigt wird. Zwischen diesem Oxyde und dem Berlinerblau findet keine besondere chemische Verbindung Statt, wie wir bisher geglaubt haben; wenigstens ist keine bestimmte Anzeige vorhanden, daß die metallsalzige Verbindung, die wir blausaures Eisen nennen, wie so viele andere, eines Maximum und Minimum, von Säure oder von Oxyd, fähig sey; und wenn das Gemisch von Gelb und Blau, welches diese Rückstände uns bisweilen zeigen, nicht grün ist, wie man erwarten könnte, so rührt es davon her, daß das gelbe Oxyd diese Ueberbleibsel von Blau stets in großem Uebermaße bedeckt; wenigstens habe ich von letzterm über 0,01 bis 0,02 gefunden.

Ich komme zu dem zweiten Falle. Ein Rückstand kann kein Ueberbleibsel von Blau enthalten, wenn dieses recht fein gepülvert gewesen, aber er hält leicht die

---

tränkt hat. Doch scheint es bei den gewöhnlichen Sorten nicht gut zu gehen. Bei Anwendung dieser ist aber auch gar kein Gewinn. G.

oben erwähnten beiden Salze zurück. Gießt man dann eine Säure hinauf, so geben beide Blau im Ueberfluß; (wir werden weiterhin das besondere Gemisch dieser beiden Salze näher untersuchen); hatte man aber den Rückstand sorgfältig ausgewaschen, so erhält man nichts davon. Aber dieses Auswaschen ist ausnehmend langwierig: ich mußte wenigstens 20 Mahl hinter einander siedendes Wasser auf eine einzige Drachme solchen Rückstandes gießen, ehe er gänzlich erschöpft war; ist man aber endlich dahin gekommen, so lösen Säuren ihn auf, ohne Blau zu geben.

Wenn diese Rückstände mit den Säuren aufbrausen, so kommt es daher, daß sie kohlensaures Kali oder kohlensauren Kalk enthalten. Ersteres schafft man durch Auswaschen fort; letzteren findet man nach dem Auswaschen durch Behandlung mit Essig. Es verursacht also nicht das rothe Oxyd dieses Aufbrausen: dieses ist nicht fähig, sich mit Kohlensäure zu verbinden, kann sie also auch nicht dem Kali an die Stelle der Blausäure entziehen, die von dem Kali aufgenommen wird. In der Kunst, wie in der Natur, kann sich nur das Eisenoxydul mit Kohlensäure verbinden.

1 Pfund käufliches feines Berlinerblau gab bis auf 9½ Unze krystallisirtes blausaures Kali. Man findet nicht selten in den sich selbst überlassenen Mutterlaugen abgestumpfte Octaeder, die 1 Zoll im Durchmesser haben. Wenn dieses Blau Schwefelsäure bei sich führt, bedarf es wenigstens vier Krystallisationen, um das blausaure Kali von allem schwefelsauren zu reinigen. Diese Mutterlaugen enthalten Thonerde, bisweilen in reichlicher Menge, schwefelsaures und phosphorsaures Kali, eisenhaltiges kohlensaures Kali ꝛc. Man kann hiernach urtheilen, wie wichtig es ist, sich bei Analysen des krystallisirten blausauren Kali, und nicht der bloßen Berlinerblaulauge, wie man sonst that, zu bedienen. Das blau-

saure Kali ist in trockener, wie in feuchter Luft unveränderlich; auch durch das längste Sieden wird es in seiner Natur nicht verändert; sein Geschmack ist süßlich, schwach gesalzen, zuletzt mit einem schwachen Eindruck von Bitterkeit; Alkohol löst es nicht auf. Mischt man diesen zu einer Auflösung desselben, so sondert sich das blausaure Salz als ein perlmutterglänzender weißer Schnee ab, der beim Trocknen allen seinen Glanz behält, und bis zur Täuschung der Silbergaze von essigsaurem Quecksilber ähnlich ist. Wieder in Wasser aufgelöst, hat man eine Auflösung von gewöhnlichem eisenhaltigen blausauren Kali zurück.

Dieses Salz, welches ich fernerhin, um es von dem reinen blausauren Kali zu unterscheiden, kurz dreifaches Salz *) nennen werde, ist in seinen Eigenschaften so beständig, wie die vollkommensten Neutralsalze. Es hat eine schön zitrongelbe Farbe, die es nie verliert, so lange es seinen Zustand nicht ändert; es verdankt sie, so wie die beiden andern charakteristischen Eigenschaften, zu krystallisiren und rothe Eisensalze blau zu fällen, einem Antheile schwarzen Eisenoxyduls, das zu seinem Bestehen wesentlich erforderlich ist. Ohne dieses Oxyd, dessen Verhältnißmenge, eben so wie die der beiden andern Bestandtheile dieses Salzes, unveränderlich ist, würde es wirklich weder krystallisiren, noch mit den Eisenauflösungen, deren Basis zum Maximum oxydirt ist, Berlinerblau bilden können. Eben diese Verbindung ist es, um es kurz zu sagen, wodurch der Stoff, der das Kali in dem dreifachen Salze neutralisirt, nach Berthollet's Bemerkung Eigenschaften erhält, die seine Aehnlichkeit mit den Säuren ausnehmend erhöhen **).

---

*) Blausaures Kali und blausaures Eisen-Kali ꝛc. könnte man sie im Deutschen unterscheiden. G.

**) Essai de Statique chimique, T. II. p. 264. §. 333. G.

Aus diesem Gesichtspunkt kann man noch sagen, daß dies dreifache Salz das Mittel zwischen den Salzen mit alkalischer und mit metallischer Grundlage einnimmt. Beachtet man indessen eine Eigenschaft dieses Salzes, von der weiter unten die Rede seyn wird, so würde es schwer zu entscheiden seyn, ob das Eisenoxydul sich vielmehr mit der Bläusäure, oder mit dem ganzen blausauren Kali, verbindet, wenn es letzteres in den Zustand des dreifachen Salzes versetzt. So viel ist aber gewiß, daß wir noch gar keine Kenntniß darüber haben, was für eine äußere Beschaffenheit, welche Eigenschaften eine Blausäure haben mögte, die nur gerade mit dem Antheile von Eisenoxydul verbunden wäre, vermittelst dessen sie das dreifache Salz geben kann. Wenn man Blausäure mit diesem Oxydul behandelt, so kann man Berlinerblau darstellen, aber nicht jene Art von eisenhaltiger Säure, welche fähig ist, Kali in das dreifache Salz umzuändern; dies muß man nicht aus dem Gesicht verlieren: denn man weiß sehr wohl, daß das Berlinerblau nicht fähig ist, sich ohne Rückstand mit dem Kali zu verbinden. Kurz, das dreifache Salz, minus, seine alkalische Base, ist, wenn ich mich so ausdrücken darf, ein Gemisch, worüber wir noch gar keine Thatsache oder Wahrnehmung besitzen, die uns berechtigte, es lieber als ein Salz zu betrachten, dessen Säure durch ihre Vereinigung mit dem Oxyde ganz besonders verstärkt worden wäre, denn als eine Verbindung, die durch dieses Oxyd überhaupt in ihrem ganzen Bestehen vervollkommt worden ist.

Eine Eigenschaft, die uns wirklich davon abzuhalten scheint, diese Verbindung als ein Salz anzusehen, worin ausschließlich die Säure mit dem schwarzen Oxyd vereinigt ist, ist die, der Wirkung der geschwefelwasserstofften Alkalien zu widerstehen. Wenn diese Reagentien, die kein anderes bekanntes metallisches Salz verschonen, auf das dreifache Salz nicht wirken, so ist man, in ge-

wissem Grade, zu der Annahme berechtigt, daß das Eisenoxyd wohl nicht ausschließlich an die Säure des dreifachen Salzes gebunden seyn mögte, wofern man nicht etwa glauben wollte, daß die Verwandtschaft dieser Säure zu dem Oxyde mächtig genug ist, es gegen das allen übrigen Metallen gemeinsame Loos zu schützen. Uebrigens werden wir weiterhin sehen, daß eine so außerordentliche Verwandtschaft, mag sie auch bis jetzt ohne Beispiel in der Chemie seyn, doch nicht unmöglich ist. Ich komme zu dem Verhalten des geschwefelwasserstofften Kali zu dem dreifachen Salze.

Weder das geschwefelwasserstoffte Kali noch -Ammonium hat, selbst durch Wärme unterstützt, irgend einige Wirkung darauf. Enthielte es noch etwas eisenhaltiges kohlensaures Kali, so würde es davon befreiet werden, indem diese Verbindung dadurch zersetzt wird; nach dem nöthigen Filtriren krystallisirt dann das Salz in seiner gewöhnlichen Form eben so wie vorher. Ein solcher Erfolg läßt uns, wie wir vorhin bemerkten, eine besonders innige Verbindung zwischen den drei Bestandtheilen des blausauren Salzes erkennen. Hingegen werden wir eben jene geschwefelwasserstoffte Alkalien als Mittel kennen lernen, das weiße blausaure Eisen, oder jene in meiner ersten Abhandlung über das Berlinerblau bekannt gemachte Verbindung, worin das Eisen sich im Minimum der Oxydation befindet, in seiner ganzen Reinheit zu erhalten.

Weißes blausaures Eisen.

Man bereitet auf der einen Seite ein Glas voll einer sehr verdünnten Auflösung von grünem schwefelsaurem Eisen, in die man, um sie auf der niedrigsten Oxydationsstufe zu erhalten, einige Gran Schwefeleisen schüttet. Auf der andern Seite bringt man über der Lampe in einem Kolben eine Auflösung von 15 – 18 Gran des dreifachen Salzes in zwei bis drei Unzen mit Schwefel-

wasserstoff geschwängertem Wasser zum Sieden. Einige Secunden nach Anfang desselben, wenn der Dampf die Luft aus dem leeren Raum des Kolbens ausgetrieben hat, läßt man einige Tropfen der Auflösung des schwefelsauren Eisens hineinfallen: es entsteht sogleich ein Niederschlag, der die Flüßigkeit milchweiß macht, und diese Farbe behält, so lange die Flüßigkeit im Sieden bleibt. Dies ist der Niederschlag, den ich weißes blausaures Eisen nenne; dieser ist es, den Fourcroy, Vauquelin, Davy erhalten haben, und alle die ohne Zweifel, welche, mit Achtsamkeit auf die Bedingungen, die das Gelingen dieses Versuchs sichern, einsahen, daß die Basis des grünen schwefelsauren Eisens auch die Grundlage einer blausauren Verbindung werden könne, die von der, welche das rothe Oxyd zur Grundlage hat, verschieden ist. Da aber, um von einer Verbindung auf die andere zu kommen, das schwarze Oxyd nicht immer seine Neigung verliert sich mit mehr Sauerstoff zu verbinden, so sieht man, sobald das milchichte Gemenge vom Feuer genommen ist, die Atmosphäre darauf wirken, und schnell Farben-Wellen darin hervorbringen, die ihm Anfangs eine Schattirung geben und zuletzt mit dem vollkommensten Blau endigen.

Auch auf eine andere Art erhält man dieses Product: läßt man einige Gran blausaures Kali in eine gut verdünnte siedende Auflösung von grünem schwefelsauren Eisen fallen, so sieht man alsbald einen Niederschlag entstehen, dessen weiße Farbe der Luft etwas länger widersteht.

Hier sind noch einige andere Verfahrensarten; vermehren sie gleich nicht unsere Ueberzeugung, so interessiren sie doch durch die Mannigfaltigkeit der Mittel:

Man füllt zwei Gläser, das eine mit salpetersaurem, das andere mit grünem schwefelsauren Eisen, beide sehr

verdünnt, und läßt dann in jedes einen Krystall von blausaurem Kali fallen. In dem erstern sieht man den Krystall in demselben Augenblick so tief blau sich färben, daß er schwarzen Sammet gleicht; im letztern bekommt er Risse, zergeht und wird zu weißem Pulver. Da er aber, ehe er in die Auflösung kam, mit atmosphärischer Luft getränkt war, so nimmt der daraus entstehende Niederschlag das Ansehen von schimmligem Käse an.

Man fülle zwei Gläser mit siedendem Wasser: in das eine tröpfele man bloß einige Tropfen des blausauren Salzes; in das andere zugleich einige Tropfen geschwefelwasserstofftes Kali oder = Ammonium. Nachdem dies geschehen, setzt man einige Tropfen salpetersaures Eisen hinzu: das erste Glas giebt, wie sich erwarten ließ, ein vollkommenes Blau; das zweite aber zeigt das angenehme Schauspiel eines Niederschlags, der Anfangs blau ist, aber schnell seine Farbe verliert und in Weiß übergeht. Die Theorie davon ist so klar, daß ich mich dabei nicht aufhalten werde. Ich will auch nicht aller der übrigen Versuche wieder gedenken, die ich in meiner ersten Abhandlung angeführt habe, um die Existenz dieser beiden blausauren Verbindungen darzuthun. Wenn die zum Minimum oxydirte farbelos ist, so lange sie von der Atmosphäre nicht verändert worden, so finden wir dasselbe an dem grünen schwefelsauren Eisen, nachdem es seines Krystallwassers beraubt worden. Die Farbelosigkeit des einen dieser Salze kann gewiß keine größere Verwunderung erregen, als die des andern; und so wie man aus der blauen Verbindung durch Behandlung mit Alkalien rothes Oxyd erhält, so giebt die weiße dagegen schwarzes. Diese Verschiedenheit, welche die Theorie schon im Voraus angiebt, stimmt vollkommen mit der, die das rothe und grüne schwefelsaure Eisen unter gleichen Umständen zeigen.

In meiner ersten Abhandlung *) rieth ich, das blausaure Kali in einem Fläschchen über das schwefelsaure Eisen zu bringen, um so viel möglich die Beimischung von Luft zu vermeiden; aber dies gelang mir nur unvollkommen: erstlich, weil die kalten Flüßigkeiten beständig Luft enthalten, und zweitens, weil ich nicht daran dachte, sie durch den Schwefelwasserstoff davon zu reinigen, denn ich kannte damahls noch nicht das Verhalten desselben zu diesen Salzen.

Verdünnt man die Auflösung des grünen schwefelsauren Eisens, z. B. mit drei bis vier Mahl so viel, dem Volum nach, Schwefel- oder Salzsäure, so ändert der Ueberschuß dieser Säuren nichts an dem Resultate. Da das weiße blausaure Eisen bloß wegen Mangel an Sauerstoff keine Farbe hat, so ist, wie man leicht begreift, ein solcher Zusatz nicht geeignet, ihm dieselbe zu ertheilen. Concentrirtere Säuren können zwar seine Weiße verändern, es aber doch nie vollkommen blau machen.

Läßt man Salzsäure darüber sieden, so geschieht letzteres eben so wenig.

Indessen ist diese Säure im Sieden doch nicht ohne Wirkung darauf: ich fand, daß ein Theil des weißen blausauren Eisens zersetzt wurde, blausaures Gas sich entwickelte, und schwarzes Oxyd sich aufgelöst befand: dann wird das wenige Berlinerblau, das sich durch Zutreten der Luft während dem Zwischenraum des Zusammengießes bildete, überwiegend und die weiße Farbe zieht sich ins Grünliche.

Das Berlinerblau giebt, wenn man es mit derselben Säure sieden läßt, ebenfalls blausaures Gas, und überläßt rothes Oxyd an die Säure; es zersetzt sich aber

---

*) Annales de Chemie T. XXIII. p. 85 fg. Uebersetzt in Trommsdorff's Journal der Pharmacie B. VI. St. 1. S. 226 fg. G.

davon weniger als vom weißen blausauren Eisen. Man kann aus diesen Thatsachen abnehmen, daß die Salzsäure, wenn sie durch Wärme unterstützt wird, die blausauren Verbindungen, strenge genommen, zersetzen, und vor der Blausäure die Rechte der stärkern Säure behaupten könnte, worüber man sich nicht verwundern dürfte; ich glaube aber, daß dies wenigstens sehr langwierig seyn würde.

Blausaures Kali und Säuren.

Man erhitze in einem Kolben Krystalle von blausaurem Kali mit Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure. Beim anfangenden Sieden entwickelt sich das Gas, das man unter einer Glocke mit Quecksilber auffängt, oder es durch Annäherung einer brennenden Kerze entzündet. Seine Flamme ist aus Roth, Violett und Gelb gemischt; während der Entwickelung des Gas verdickt sich die Flüßigkeit durch die Entstehung eines weißen Niederschlags, der ins Bläuliche übergeht. Nach gänzlicher Absonderung des Gas thut man das Gemenge in siedendes Wasser, erhöhet die Farbe durch Zusatz von oxydirter Salzsäure, wäscht und trocknet den Niederschlag in einer Schale. Vier Versuche, zu verschiedenen Zeiten angestellt, gaben mir 34 bis 35 vollkommenes Blau von 100 des dreifachen Salzes.

Ich gehe zu den Folgerungen über:

100 Theile, ohne Alaun bereitetes, Berlinerblau geben durch Verbrennen 55 Theile rothes Oxyd. Durch Salpetersäure zerstört giebt dasselbe ebenfalls 0,54 davon. Es ist demnach kein Zweifel, daß das Berlinerblau 0,54 bis 0,55 rothes Oxyd enthalte. 35 Theile davon müssen demnach ungefähr 17 schwarzes oder 19 rothes Oxyd geben. Es folgt hieraus, daß wenn man das Eisen aus einer Auflösung durch das dreifache Salz fällete, dieses dem Product die 0,19 rothes Oxyd zufügte, die von sei-

ner eigenen Zersetzung herkamen. Aber das Uebergewicht wurde noch viel größer, wenn man statt des krystallisirten blausauren Salzes bloße Berlinerblaulauge anwandte. Wir werden gleich den Grund davon sehen.

Behandelt man Berlinerblau mit einer Lauge von gewöhnlichem kohlensauren Kali, so nimmt kein Theil von letzterm rothes Oxyd auf; es entsteht davon eine Auflösung, die Stahl's alkalischer Eisentinctur gleich ist, welche mit kaustischem Kali nicht entstehen kann. Diese Auflösung, die man auch bereiten kann, wenn man einige Tropfen salpetersaures Eisen zu kohlensaurer Kalilauge thut, läßt sich mit blausaurem Kali mischen, ohne damit, selbst nach längerm Stehen, die geringste Veränderung hervorzubringen. Dieses eisenhaltige kohlensaure Kali findet sich eben auch, wie ich oben erwähnte, in den Mutterlaugen des blausauren Kali; setzt man nun zu einem Gemisch dieser Salze, eine Säure, so fället man vollkommenes Berlinerblau, indem die entstehende saure Auflösung des Oxydes, die an die Stelle der alkalischen tritt, nun der Reihe nach das blausaure Kali zersetzt, wie es irgend eine Eisenauflösung thun würde *).

Sofern man nun bei einer Analyse eine Berlinerblaulauge, statt einer Auflösung des krystallisirten Salzes, anwandte, geschah nichts Geringeres, als daß man dem eigentlichen Product erst das rothe Oxyd aus dem eisenhaltigen kohlensauren Kali zufügte, und ferner das schwarze Oxyd, das ein beständiger Bestandtheil des dreifachen Salzes ist, das die Lauge enthielt.

Die Chemiker sahen früh genug den Fehler dieser Laugen ein, wiewohl sie nicht gleich einsahen, daß sie zwei sehr verschiedene Eisenverbindungen enthielten: das

*) Eben von einem Gemisch dieser Salze rührt es auch her, daß die Mutterlauge von Soda Berlinerblau geben kann, wenn man eine Säure hinzuthut. P.

erwähnte Carbonat und das dreifache Salz. Manche, die das Blau sahen, welches Säuren daraus niederschlugen, glaubten selbst, daß dieses sich von Natur darin befinde, und suchten es, sey es Oxyd oder Berlinerblau, auszuscheiden, ohne daß sie jedoch das blausaure Alkali angreifen möchten, dessen färbende Eigenschaft sie für ihm selbst zuständig und nicht von Eisen abhängig hielten. Von diesen Bemühungen schreiben sich die Vorschriften zu den durch Fällung gereinigten Laugen her, die man in allen chemischen Lehrbüchern findet. Seit Scheele's und Berthollet's Untersuchungen aber sah man ein, daß diese Vorschriften nur unvollkommen zum Zweck führten; denn man wird leicht einsehen, daß es nicht genug war, eine Lauge von dem Oxyde, welches durch das kohlensaure Kali hineingekommen war, zu reinigen: man hatte sich auch vor dem Oxydul zu hüten, welches dem dreifachen Salze angehörte, und dessen Gegenwart man um so weniger ahndete, als der Zusatz einer Säure, ohne Mitwirkung von Licht oder Wärme, es nicht anzeigte, da es nur bei Zersetzung des Salzes zum Vorschein kommt.

Ich will mich nicht dabei aufhalten, die Erscheinungen zu entwickeln, die sich während der Bereitung der Laugen, im Kalten oder mit Wärme, wahrnehmen ließen, da dies, nachdem man sich jetzt von der Untauglichkeit der blausauren Verbindungen zu Bestimmung des Eisens bei Analysen überzeugt hat, nur weniges Interesse haben würde. Ich werde eben so auch die mit Ammonium, Kalkerde, Talkerde &c. bereiteten Probeflüßigkeiten mit Stillschweigen übergehen, weil sie ebenfalls dreifache Verbindungen sind, denen man folglich nur insofern Zutrauen schenken könnte, als man bei Anwendung derselben zugleich den von Berthollet vorgeschlagenen Gegenversuch machte *). Ich will bloß bemerken,

*) Annales de Chimie T. I. p. 32. von Crell's Annalen 1795. I. S. 72. G.

da dies in der Geschichte der Wissenschaft verzeichnet bleiben muß, daß, wenn etwa ein Chemiker von einer solchen durch eine Säure gereinigten Lauge noch Gebrauch machte, man behaupten könne, er habe die vollständige Abscheidung des Eisens nicht erreicht, wie er sich schmeichelte: denn es ist sicher, daß jede Lauge, die mit einer Auflösung von rothem Eisenoxyde Berlinerblau zu geben im Stande ist, noch schwarzes Oxyd enthalte, weil ohne den Zutritt dieses letztern keine gefärbte Verbindung entstehen würde; oder, mit andern Worten, jedes blausaure Kali, das noch nicht durch schwarzes Oxyd zu einer dreifachen Verbindung gebildet, folglich noch reines einfaches blausaures Kali ist, ist nicht fähig, mit einer Auflösung, deren Oxyd sich auf der höchsten Stufe der Oxydation befindet, welches mit den bei Analysen erhaltenen gewöhnlich der Fall ist, Berlinerblau zu geben. Dies ist eine Wahrheit, die Scheele vollständig entwickelt hat*). Die neutralisirten Laugen, oder die blausauren Alkalien, will ich daher wiederholen, können nicht anders als färbendes Reagens dienen, als in sofern sie durch einen Antheil schwarzes Oxyd, welches ihnen durch das Rothe in diesem Fall durchaus nicht zu ersetzen ist, zur dreifachen Verbindung umgeändert sind. Endlich so kann man aus allem diesem auch schließen, daß die dreifachen, alkalischen oder erdigen, blausauren Salze ferner nicht als zur Analyse nützliche Reagentien angesehen werden dürfen, eben weil sie in keiner Auflösung das Eisen angeben können, ohne von dem ihrigen hinzuzuthun. Höchstens können sie unter denjenigen auftreten, die, wie das Lackmus, die Galläpfel, sich bloß darauf einschränken, die Gegenwart dieses oder jenes Stoffs überhaupt anzudeuten.

Verdünnte Schwefelsäure, womit man das dreifache Salz behandelt, giebt dieselben Resultate, wie die

*) S. seine Abhandl. in Hermbstädt's Samml. seiner Schriften, Bd. 2. S. 321. §. 2. d., §. 3. d., §. 13. i. G.

Salzsäure. Von 100 Theilen desselben erhält man auf diese Weise 115 bis 116 schwefelsaures Kali. Kennte man genau die Menge des Alkali in letzterm, so könnte man daraus die Verhältnißmenge desselben in dem blausauren Salze abnehmen *). 100 Theile Krystalle geben in der Destillation 10 Theile Krystallwasser.

Um die Zersetzung durch die Säuren vollständig zu machen, muß man das Sieden wenigstens ½ Stunde fortsetzen, um alles blausaure Gas zu entfernen, und das während der Operation sich bildende weiße blausaure Eisen vollständig abzusondern.

Im Kalten löst sich das blausaure Kali in der Salzsäure auf, ohne sich zu zersetzen; es bedarf zu letzterm, wie Berthollet erkannt hat, der Mitwirkung des Lichts oder der Wärme.

Der Essig, wenn er durch Wärme unterstützt wird, zersetzt es auch: das blausaure Gas entweicht und es bildet sich weißes blausaures Eisen, das nicht so schnell ins Bläuliche übergeht, wie bei Anwendung der vorigen Säuren. Dieses weiße blausaure Eisen, das erst in dem Augenblick, da die dreifache Verbindung zersetzt zu werden anfängt, erscheint, bestättigt denn auch sehr gut, daß bloß das Oxydul das Vorrecht habe, in die Mischung des dreifachen Salzes einzugehen: welches eine von den Wahrheiten ist, worüber Scheele gar keinen Zweifel übrig gelassen hat. Demungeachtet haben die Chemiker

---

*) Nach Bucholz (Scherer's Journal Bd. 10. S. 397.) würden 115 schwefelsaures Kali 64 Kali geben. Diese + 10 Krystallwasser + 34 Berlinerblau (die oben aus 100 blausaurem Eisen-Kali angegeben sind) machen schon allein eine Summe von 108, wobei nun noch nicht die Säure gerechnet ist: es müssen also Irrthümer in den Zahlen vorhanden seyn; denn die Differenz zwischen dem Sauerstoffgehalt des weißen und des blauen blausauren Eisens ist nicht so beträchtlich. G.

nach ihm die Oxyde in dieser Hinsicht nicht mit der Aufmerksamkeit unterschieden, die der Gegenstand verdient.

Schwarzes Oxyd, ein Bestandtheil des Berlinerblau.

Wir haben eben dargethan, daß dieses Oxyd, das in seinen Bestandtheilen bestimmten Verhältnißmengen unterworfen ist, ein wesentliches Princip zum Bestehen des dreifachen blausauren Salzes ist; aber einige Aufmerksamkeit verdient es auch, daß dieses Oxyd der Blausäure aus einer Verbindung in die andere folgen kann, ohne seinen Zustand zu ändern, daß es aus einem blausauren Salze in das andere übergehen, wieder in das erste zurückkehren, und dabei selbst durch die oxydirendsten Mittel treten kann, ohne deshalb die Beschaffenheit zu verlieren, die es zu Oxydul macht: und dies ist, wie ich glaube, ein Punkt in der Geschichte der blausauren Verbindungen, bei dem man bisher eben so wenig verweilte.

Kann man, z. B., mit Grund sagen, daß ohne Zutritt des schwarzen Oxydes das blausaure Kali weder gelb, noch krystallisirbar, noch färbend seyn würde, so kann man mit eben so großem Grunde behaupten, daß sich auch das Berlinerblau ohne die Zwischenkunft eben dieses Oxydes nicht bilden werde; und in der That geht, wenn man mit einer Auflösung von rothem Oxyde und dem dreifachen blausauren Salze Berlinerblau bereitet, das schwarze Oxyd zugleich mit der Säure des Salzes in die neue Verbindung über: woraus folgt, daß, wie dieses Oxyd ein Bestandtheil des blausauren Salzes war, es nun zu einem des Berlinerblaus, und, wie wir sehen werden, aller übrigen metallischen blausauren Verbindungen, die vermittelst jenes Salzes erhalten werden, wird.

Dieses schwarze Oxyd befindet sich so fest in der Verbindung des Berlinerblaus verflochten, durch seine Verein-

einigung mit der Blausäure gegen alle weitere Oxydation so sehr gesichert, daß man nie es in dem Berlinerblau so, wie es vorher in dem blausauren Salze sich befand, wieder zu finden verfehlt. Ich sage noch mehr: wenn man Berlinerblau mit diesem dreifachen Salze und grünem schwefelsauren Eisen bereitet, so wird das Oxyd des letztern, wie man weiß, auf die höchste Oxydationsstufe steigen, nach Maßgabe wie der Niederschlag durch die Einwirkung der Luft sich färbt; wird es aber derselbe Fall mit dem schwarzen Oxyde seyn, welches zugleich mit der Säure in das Berlinerblau übergeht? Gewiß nicht. Dieses Oxyd wird nicht auf die Beschaffenheit Verzicht thun, die ihm als Oxydul in dem dreifachen Salze zukam; d. h., wenn während der Aussetzung an die Luft die Grundlage des grünen schwefelsauren, und folglich auch die des weißen blausauren, Eisens von der Oxydation von 28 zu der von 48 auf 100 aufsteigt, so wird das schwarze Oxyd, der unzertrennliche Gefährte der Blausäure, an dieser höhern Oxydirung nicht Theil nehmen, sondern unverändert bei seinen 28 stehen bleiben.

Nicht nur die Atmosphäre, die sonst die Basen des schwefelsauren, salzsauren und weißen blausauren Eisens so leicht auf das Maximum der Oxydation bringt, verliert dem in Rede stehenden Oxydul gegen über ihre Wirksamkeit; sondern auch die Anwendung weder der siedenden Salpetersäure noch der oxydirten Salzsäure können den Oxydationsgrad desselben erhöhen. Diese Säuren vermögen allerdings das Berlinerblau zu zerstören und selbst es in rothes Oxyd umzuändern: so lange aber nur noch etwas davon unzerstört übrig ist, wird dieser Rest das schwarze Oxyd stets in seiner ganzen Unversehrtheit behalten.

Behandelt man rothes Oxyd mit Blausäure, so wird man gar keine Art von Verbindung zu Stande bringen, was mit Scheele's Beobachtung übereinstimmt; nimmt

man aber schwarzes Oxyd, so erhält man eine grüne Verbindung, die an der Luft vollkommen blau wird. Das schwarze Oxyd geht demnach in die Mischung des Berlinerblau ein. Wäre dasselbe nicht dazu erforderlich, oder könnte das rothe Oxyd für sich allein dem Berlinerblau zur Grundlage dienen, so sieht man nicht, warum dieses Oxyd, wenn es mit Blausäure in Berührung gebracht, oder auch seine Auflösung in Säure mit dem rein blausauren Kali gemischt wird, kein Berlinerblau geben sollte.

Ich bemerkte oben, daß die Verwandtschaft der Blausäure zu jenem Antheil von schwarzem Oxyde, der sie geschickt macht, das dreifache Salz zu bilden, mächtig genug seyn könnte, es gegen das sonst allen mit Säuren verbundenen Oxyden gemeinschaftliche Loos zu schützen. Diese Folgerung scheint man mir in der That aus dem folgenden Versuche ziehen zu können:

Man gieße in ein Fläschchen auf Berlinerblau geschwefelwasserstofftes Kali, und lasse das Gemenge gut verstopft stehen: nach Verlauf einiger Tage findet man das geschwefelwasserstoffte Kali in das dreifache blausaure Salz, und bloß das rothe Oxyd des Berlinerblau in schwarzes geschwefelwasserstofftes Eisen umgeändert; woraus man sieht, daß, während das rothe Oxyd dem Beispiel aller übrigen Oxyde folgte, wenn der Schwefelwasserstoff über ihre Verbindungen mit Säuren kommt, das schwarze, welches, wie oft erwähnt, aus dem dreifachen blausauren Salze in das Berlinerblau übergeht, dieses nicht that; es bildet seine eigene Verbindung, und nimmt nicht an den Veränderungen Theil, deren das rothe Oxyd, die Grundlage des Berlinerblau, fähig ist.

Das geschwefelwasserstoffte Wasser bringt das Berlinerblau in den Zustand des weißen blausauren Eisens zurück, wie es das rothe schwefelsaure Eisen in grünes umändert. Diese Thatsache habe ich bereits in meiner ersten Abhandlung kennen gelehrt, und die Macht dieses

Reagens geht nie über jene Grenzen; aber das geschwefelwasserstoffte Kali verwandelt das rothe wie das grüne schwefelsaure Eisen in schwarzes geschwefelwasserstofftes. Warum kann dasselbe seine Wirkung nicht auch bis auf das in Rede stehende schwarze Oxyd ausdehnen? Es muß demnach eine ganz ausgezeichnete Verwandschaft, von der, wie ich glaube, wenig Beispiele in der Chemie sind, die Blausäure, in so vieler Hinsicht die schwächste von allen Säuren, in Stand setzen, dieses Oxyd gegen die ganze Kraft der geschwefelwasserstofften Alkalien zu schützen.

Alle Metallauflösungen, die mit dem dreifachen blausauren Salze blausaure Verbindungen geben, befolgen ohne Zweifel dasselbe Gesetz, wie die Eisenauflösungen. Diese Verbindungen werden das schwarze Oxyd, das die Blausäure mit sich führt, in ganz unversehrtem Zustande behalten. Aber es ist Zeit, dem Leser den Hauptversuch vorzulegen, aus welchem hervorgeht, daß das Berlinerblau ein dreifaches Salz ist, und daß das schwarze Oxyd, welches aus dem blausauren Kali in das Berlinerblau übergegangen war, aus letzterm wieder an das Kali zurücktreten könne, ohne einen Augenblick seine Beschaffenheit als Oxydul aufgegeben zu haben.

Diesen Versuch wird ein jeder, der sich eine klare Vorstellung von der Natur des dreifachen blausauren Salzes gemacht hat, bereits ahnden.

Man habe ein Berlinerblau, welches die ganze Wirkung erfahren hat, welche die Atmosphäre, oder die am meisten oxydirenden Säuren darauf ausüben können; man behandle es mit kaustischem Kali, und wir erhalten eine Lauge, die nichts als das dreifache blausaure Salz giebt, d. h., eine Verbindung, worin wir die Blausäure stets mit der gewöhnlichen Menge schwarzen Oxydes verbunden finden. Ist das dreifache Salz wirklich von der angegebenen Beschaffenheit, und es wird dem Leser, dieses zu glauben, nicht schwer fallen, so wird, meine ich,

kein Einwurf gegen einen neuen theoretischen Satz Statt finden, den nämlich, daß das weiße oder blaue blausaure Eisen dreifache Verbindungen seyen, so gut wie das blausaure Kali, das ihre Entstehung bewirkte.

Ich behandelte blausaures Manganes mit Kali: es entstand das dreifache blausaure Salz, von gelber Farbe und mit allem seinem schwarzen Oxyde versehen. Dieses blausaure Manganes ist demnach auch durch das schwarze Oxyd zu einer dreifachen Verbindung constituirt; das blausaure Kupfer, das eine blutrothe Farbe hat, ist ohne Zweifel eine ähnliche, denn das rein blausaure Kupfer ist gelb.

Scheele versichert uns, daß auch andere Oxyde die die Eigenschaft haben, mit dem rein blausauren Kali dreifache Verbindungen zu bilden *). Hier ist, wie man sieht, eine Reihe von Untersuchungen, deren Unternehmung um so interessanter ist, als sie vielleicht zur Entdeckung einer eben so kostbaren Farbe führen könnten, wie daß Berlinerblau ist. Endlich kann man noch aus allem Vorhergegangenen schließen, daß es kein einfaches blausaures Eisen gebe; eine Art von Verbindung, deren doch andere Metalle fähig sind, wie wir bald sehen werden.

Destillation des Berlinerblaus.

Es wird in einer höhern Temperatur zersetzt. Neue Producte treten an seine Stelle, welche die Theorie bestätigen, die Berthollet uns über die Natur der Blausäure gegeben hat. Man erhält Blausäure, die ihrer Zersetzung entging, kohlensaures Ammonium, etwas freie Kohlensäure und eine reichliche Menge Kohlenoxydgas; 1 Unze käufliches gutes Berlinerblau gab etwas mehr als $2\frac{1}{2}$ Pinte von diesem Gas; das übrige von 3 Pinten bestand in kohlensaurem Gas. Das Sperrwasser enthielt

*) Am angeführten Orte S. 347. (2.). G.

Blausäure, an Ammonium gebunden. Dies blausaure Ammonium verhält sich, wie man weiß, eben so, wie das rein blausaure Kali: mit den rothen Eisenauflösungen kann es kein Blau bilden; aber es giebt welches mit den grünen, weil es sich in demselben Augenblicke zu dem dreifachen oder färbenden Salze umbildet.

Der Rückstand wog 5 Drachmen 52 Gran; er war vollkommen schwarz, und wurde vom Magnet leicht gezogen; er ist ein Pyrophor, der sich schnell entzündet *). Wenn man ihn, nachdem er einige Zeit schlecht verwahrt aufgehoben worden, so daß er sich nun nicht mehr von selbst entzündet, mit Salpetersäure von 40° benetzt, so brennt er sehr lebhaft. Ich bin geneigt zu glauben, daß hier auch das Eisen zugleich mit der Kohle verbrennt.

War das Berlinerblau ohne Alaun bereitet, so findet man in diesem Rückstande bloß Kohle und Eisen. Die Salzsäure entwickelt daraus mit der größten Leichtigkeit jenes riechende brennbare Gas, welches stahlartiges oder gekohltes Eisen andeutet. Was dann zurückbleibt, ist reine Kohle, einer der Bestandtheile der zerstörten Säure. Die beiden andern, der Wasserstoff und Stickstoff, wurden zur Bildung des Ammonium verwandt. Was die Kohlensäure und das Kohlenoxydgas betrifft, so ist es gleichfalls klar, daß diese beiden Oxydationsproducte des Kohlenstoffs von dem Sauerstoff der beiden Oxyde, die wir in dem Berlinerblau erkannt haben, herrühren.

Diese Zersetzung erfolgt in so gemäßigter Hitze, daß sie mir sehr bequem geschienen hat, um sich das Kohlenoxydgas zu verschaffen. Auch keine Spur von Oel zeigt sich, und es ist sehr überraschend, zu sehen, daß in dem Laufe einer Zersetzung, bei welcher Kohlenstoff und Wasserstoff im Ueberflusse vorhanden sind, nicht ein Theil die-

*) Vgl. Gründel's Beobachtungen im N. allg. Journ. der Chemie Bd. 1. S. 661. G.

ser Brennlichen unter Verhältnissen zusammentritt, daß Oel erzeugt würde.

Die ölichte und aromatische Beschaffenheit, die das brennbare Gas während der Auflösung des Rückstandes annimmt, beweist auch, daß die Verbindung des Eisens mit der Kohle zu ihrer Entstehung keiner sehr hohen Temperatur bedarf. Die Blutkohle, die durch eine sehr geringe Hitze erhalten wird, enthält das Eisen ebenfalls in gekohltem Zustande, denn sie giebt mit Salzsäure ebenfalls riechendes Wasserstoffgas. Ich glaube schon sonst angeführt zu haben *), daß bereits Priestley der bituminöse Geruch des Wasserstoffgas aus dem kohlenhaltigen Gußeisen auffiel.

Destillation des blausauren Eisen-Kali.

Dieses Salz läßt 0,10 Wasser fahren, verliert damit seine Farbe und wird weiß; nur erst in einer Rothglühehitze fängt es an sich zu erweichen. Einige Chemiker haben in dem Rösten oder Schmelzen desselben ein Mittel zu finden geglaubt, ihm Oxyd zu entziehen; die folgenden Resultate aber werden zeigen, daß dieses Verfahren zu nichts Nützlichem führe.

Wenn dieses Salz zum Fluß kommt, so entwickelt sich etwas Blausäure, deren sich das zu gleicher Zeit entstehende Ammonium bemächtigt. Darauf geht ein nebelartiger Dampf über, der sich wie Mehl im Halse der Retorte verdichtet, und sich nicht weiter zeigt, wenn der völlige Fluß eingetreten ist. Das Sublimat giebt sich bei der Untersuchung durch seinen alkalischen und bittern Geschmack als rein blausaures Kali zu erkennen.

Alkohol löst es zum Theil auf, und das was unaufgelöst bleibt, ist unverändertes dreifaches Salz, indem es mit rothen Eisenauflösungen Berlinerblau giebt, was der aufgelöste Antheil nicht thut.

*) Man sehe die Stelle oben S. 387. in der Anm. G.

Hält man eine brennende Kerze an den Schnabel der Retorte, so verbrennt die Blausäure allein, und die aus dieser Verbrennung entstehende Kohlensäure bildet mit dem Ammonium Krystalle von kohlensaurem Ammonium, die sich im Halse der Retorte einige Linien unter der Flamme verdichten. Jetzt wollen wir zur Untersuchung des geschmolzenen Salzes übergehen.

Die Masse gleicht geschmolzenem Kochsalz; sie ist aschgrau und zieht stark Feuchtigkeit an. Schmeckt man ein Stückchen davon, so hat man nicht mehr den süßlichen Geschmack des dreifachen Salzes, sondern an dessen Stelle ist ein alkalischer, von dem bittern der Kernfrüchte begleitet, getreten, welches schon andeutet, daß in diesem Rückstande sich rein blausaures Kali befindet. Einige Tropfen Säure entwickeln ein Gas, welches nicht von dem eben genannten Salze kommt, und ahnden läßt, daß sich auch kohlensaures Kali dabei befinde.

Löst man endlich diese Masse auf, so setzt sich ein schwarzes, glimmerartiges, sehr glänzendes Pulver ab; auf einem Filter gesammelt, zeigt es sich als ein Gemenge von Kohle, reinem Eisen und ein wenig Schwefeleisen. Letzteres ist ein zufälliges Product, und rührt von der Zersetzung einer kleinen Menge von schwefelsaurem Kali her, wovon das dreifache Salz sehr schwer ganz zu reinigen ist. Dieses Pulver wird vom Magnet gezogen. Eine schwache Säure entwickelt zuerst Schwefelwasserstoffgas daraus, nachher kommt aromatisches Wasserstoffgas und zuletzt findet man bloß Kohlenpulver.

Untersuchung der Auflösung des Rückstandes.

Man setzt in mäßiger Menge Alkohol von 25° zu: es entsteht sogleich ein glänzender perlemutterartiger Schnee, den man auf ein Filter sammelt. Aufgelöst und zum Krystallisiren gebracht erhält man gelbliche Krystalle, von

süßlichem Geschmack, die mit Salzsäure Blausäure und weißes blausaures Eisen geben. Dies ist nun das von Oxyd gereinigte Salz, das Herr Richter vorgeschlagen hat *).

Die spirituöse Auflösung destillirt man fast bis zur Trockne, übergießt sodann den Rückstand mit Alkohol von 30°, worauf sich ein Theil auflöst, ein anderer sich zu Boden setzt. Letzterer besteht in kohlensaurem Kali mit einem Rest von dem dreifachen blausauren Salze. Die neue Auflösung giebt, nach Abdestillirung des Alkohols rein blausaures Kali, welches man an dem Geschmack und an seiner Unfähigkeit, mit rothen Eisensalzen Berlinerblau zu geben, erkennt. Dies sind die Producte, die ich in Folge der Schmelzung des dreifachen blausauren Salzes erhalten habe. Es ergeben sich hieraus folgende Folgerungen:

Das dreifache blausaure Salz kann keine höhere Temperatur ertragen, ohne sich in seinem Bestande zu vereinfachen. Es läßt schwarzes Oxyd fahren, und geht in den Zustand des rein blausauren Salzes über; aber dieses kann sich, wie wir weiterhin sehen werden, auch noch mehr vereinfachen: alsdann läßt es an seiner Stelle Kali und die gewöhnlichen Ueberbleibsel der Blausäure, Ammonium und Kohle. Ein Theil der letztern dient, das Eisenoxyd zu Eisen zu reduciren und mit dem Sauerstoff desselben Kohlensäure zu bilden.

Während diesen Veränderungen, glückt es einem Theil des rein blausauren und des dreifachen Salzes, ihnen zu entgehen, ohne Zweifel indem sie von dem entste-

*) Man sehe Richter über die neuern Gegenstände der Chemie 11tes Stück S. 54. Daß es nicht eisenfrei sey, hat Richter selbst eingesehen. Um es indessen von einem Antheil Eisen, der nicht zur Mischung erforderlich ist, zu befreien, hat auch Berthollet ein solches Verfahren empfohlen, im Ess. de Stat. chim. T. II. P. 252. G.

henden kohlensauren Kali umhüllt werden; es ist aber glaublich, daß eine hohe und anhaltende Temperatur, in Gefäßen, die die Hitze aushalten können, die beiden blausauren Verbindungen am Ende in zwei binäre, Ammonium und Kohlensäure, Eisen und einen Rest von Kohle, zu deren Säuerung der Sauerstoff und die Feuchtigkeit nicht hinreichten, gänzlich auflösen würde.

Rein blausaures Kali.

Man erhält es, wenn man auf Scheele's Art Kali mit blausaurem Gas, das man aus dem dreifachen blausauren Salze oder blausaurem Quecksilber entwickelt, sättigt; geschwinder kommt man zum Zweck, wenn man Alkohol zu einer concentrirten Blutlauge thut. Man schüttelt von Zeit zu Zeit um und erkennt den Fortgang der Auflösung an dem alkalischen und bittern Geschmack, den der Alkohol annimmt. Die mit Blut oder Leder bereiteten Laugen sind selten von einer kleinen Menge geschwefelwasserstofftem Kali frei, weil das schwefelsaure Kali, womit das kohlensaure Kali verunreinigt ist, Schwefel hineinbringt; der Alkohol nimmt dann davon auf. Aber die Kohle trägt auch zu diesem Schwefelgehalt bei, denn ich habe Blutlauge mit Blutkohle und sehr reinem kohlensauren Kali bereitet, und habe doch jene Verunreinigung angetroffen, wiewohl in geringerm Maße. Man darf nicht vergessen, daß man schon Schwefel in den ammonialischen Producten des Bluts findet. Es scheint selbst, daß derselbe, wie der Phosphor, sich in der Kohle fixiren könne, jedoch nicht indem er sich mit dem darin vorhandenen Eisen verbindet, denn das aromatische Wasserstoffgas, dessen oben gedacht wurde, läßt durch den Geruch nichts von Schwefelwasserstoff wahrnehmen.

Man erkennt das rein blausaure Kali leicht an dem alkalisch-bittern und zugleich stark aromatischen Geschmack. Es fället Kupferauflösung gelb; mit rother Ei-

senauflösung giebt es kein Blau, sondern fället sie ochergelb, wie ein reines Alkali thun würde *). Mit einer gewöhnlichen Eisenauflösung giebt es Berlinerblau, weil es zuerst zu dem dreifachen Salze sich umändert und dann weißes oder blaues blausaures Eisen giebt. Ist der Niederschlag schwarz, so rührt dies von dem geschwefelwasserstofften Oxyde her, welches durch die oben erwähnte Verunreinigung hinzu kommt; man darf aber nur einige Tropfen Säure zusetzen und das blausaure Eisen erscheint dann allein. Das rein blausaure Kali hält sich nicht anders gut, als in einer verstopften Flasche. Scheele hat gezeigt, daß schon die Kohlensäure die Blausäure absondern kann; so schwach ist ihre Verwandtschaft, wenn das schwarze Oxyd nicht damit verbunden ist. Eingedickt ist es nicht zum Krystallisiren zu bringen, sondern gerinnt zu einer Masse, in welcher man doch einige Salzblättchen unterscheidet.

Dieses rein blausaure Kali ist die Probeflüßigkeit, die Scheele vorgeschlagen. Ihr Nutzen bei Analysen kann nicht anders als sehr beschränkt seyn, weil alle die Auflösungen, worin sich das Eisen auf der höchsten Oxydationsstufe befindet (welches der häufigste Fall ist), nach Scheele's eigener Angabe gegen dieses Reagens gar nicht empfindlich sind. Um sie mit Erfolg anzuwenden müßte man einen Theil des Oxydes der Auflösungen zu Oxydul zurückbringen, was nicht immer leicht ist, noch

---

*) In einer Abhandlung über den Stein von Sigena habe ich angegeben, daß die Verbindung der Blausäure mit dem rothen Oxyd möglich sey: dies ist ein Irrthum. Ein schwefelsaures Eisen, das ich durch Salpetersäure oxydirt hatte, das aber doch noch nicht vollkommen oxydirt gewesen, täuschte mich; und Scheele, dem ich hier widersprach, hat richtiger beobachtet, als ich *). P.

*) Man sehe die hier erwähnten Bemerkungen in diesem Journale, Bd. I. S. 350 fg. G.

ohne Gefahr, die Schwierigkeiten der Arbeit dadurch zu vermehren.

Zersetzung des rein blausauren Kali.

Die Auflösung dieses Salzes läßt in der Siedhitze einen Theil der Säure fahren; woraus sich zur Genüge ergiebt, daß diese Verbindung weder dauerhaft, noch mit einer von denen, welche die sauerstoffhaltigen Säuren bilden, vergleichbar ist. Sie schäumt beständig und hat selbst etwas Seifenhaftes. Eine brennende Kerze, an die Mündung der Retorte gehalten, entzündet diesen entweichenden Theil der Säure. Aber der Verlust des Salzes beschränkt sich hierauf nicht: der Antheil der Säure, der vermittelst des überwiegend werdenden Kali, von dem Salze stärker zurück gehalten wird, erleidet durch die Wirkung der Wärme ebenfalls eine zwar langsame aber fortwährende Zersetzung, die sie in Kohlensäure und Ammonium umändert: in welchem Zeitpunkt des Siedens man auch die übergegangene Flüßigkeit abnehmen möge, so findet man darin stets kohlensaures Ammonium, noch mit etwas Blausäure verbunden, und zuletzt, wenn das Wasser anfängt, alle zu werden, sublimirt dasselbe in Nadeln im Halse der Retorte.

Setzt man wieder Wasser zu, um das Sieden fortsetzen zu können, so finden sich in der Flüßigkeit der Vorlage dieselben Producte. Nach 4 bis 5 solchen wiederholten Destillationen aber hören sie auf, zu erscheinen, obwohl der salzige Rückstand noch merklich Blausäure enthält.

Man behandelt diesen mit Alkohol: ein Theil davon wird aufgenommen; ein anderer widersteht der Auflösung gänzlich. In der Auflösung findet man wirklich blausaures Kali; aber der unaufgelöst gebliebene Theil ist bloßes kohlensaures Kali. Die beiden folgenden Versuche sollen

gar keinen Zweifel über die Zersetzung des rein blausauren Kali durch bloße Siedhitze übrig lassen.

Der salzsaure Kalk wird von demselben nicht gefället, nachdem es aber lange im Sieden erhalten worden, wird er dadurch reichlich zu kohlensaurem Kalk niedergeschlagen: das blausaure Salz ist also in kohlensaures umgeändert worden.

Zwei Maße von blausaurem Kali, wovon das eine durch langes Sieden verändert war, wurden zur Fällung von gewöhnlichem Eisenvitriol angewandt: beide gaben Blau, aber nach dem Zusatz von Salzsäure nahm das von dem nicht gesiedeten einen drei Mahl größern Raum ein.

Erhitzt man trocknes rein blausaures Kali bis zum glühenden Fluß, so geht kohlensaures Ammonium über, das durch einen öligen Dunst, gleich dem von Hirschhorn, verunreinigt ist. Die salzige Masse läßt bei der Auflösung Kohle zurück, und besteht wiederum aus kohlensaurem Kali, das ein Ueberbleibsel von unzersetztem blausauren Kali enthält.

Folgerungen.

Alle diese Ergebnisse berechtigen ohne Zweifel zu dem Schluß, daß das rein blausaure Kali, wie bereits Scheele eingesehen hatte, eine sehr lockere Verbindung ist, deren Bestandtheile sich leicht aus einander begeben, wie es bei allen von mehrfach zusammengesetzter Natur der Fall ist: denn wir sehen, daß ein Theil der Säure sich vom Kali durch die bloße ausdehnende Kraft der Wärme trennt, während ein anderer, der ihrer Wirkung länger ausgesetzt bleibt, zersetzt und in Kohlensäure und Ammonium umgeändert wird. Wir wollen zur Anwendung übergehen:

Das dreifache blausaure Salz erleidet auch durch wiederholtes Sieden gar keine Veränderung: dies ist

Thatsache. Die Laugen, die man bei der Bereitung des Berlinerblau anwendet, enthalten sowohl das dreifache Salz, als das rein blausaure Kali. Uebrigens befindet sich darin gar kein ammoniakisches Salz, denn bei dem großen Ueberschuß von kohlensaurem Kali, das sie ebenfalls enthalten, könnte dasselbe begreiflich nicht bestehen; sobald sie aber zum Sieden kommen, duften sie Ammonium aus. Woher sollte nun dieses Ammonium kommen, wenn es nicht von der Zersetzung des rein blausauren Kali herrührte? Man kann demnach hieraus schließen, daß das Kochen der Laugen, oder ihre Concentrirung, sie einer Verschlechterung aussetzt durch die Zerstörung eben des blausauren Kali, das man nicht sorgfältig genug darin erhalten könnte; und da das kohlensaure Kali eins der vorzüglichsten Erzeugnisse dieser Zersetzung ist, so wird ohne Aufhören die Menge des bereits in der Lauge befindlichen vermehrt.

Curaudau hat die Verschlechterung, die das Kochen der Laugen mit sich führt, sehr gut bemerkt, und dem Erfolge davon glücklich vorgebeugt, indem er etwas schwefelsaures Eisen zusetzte*); was Scheele's Grundsätzen gemäß ist, welcher zeigte, daß das rein blausaure Kali sich sogleich in das dreifache Salz verwandele, als es sich schwarzes Oxyd aneignen kann, und sich dadurch gegen seine Zersetzung in Sicherheit setze. Was die Producte der Zerstörung des blausauren Kali, entweder durch Schmelzen oder durch Sieden, betrift, so ist daran wohl nichts Außerordentliches, indem man nur die Natur der Blausäure kennen darf, um sie voraus zu sehen; dies ist aber doch nicht der Fall mit der Kohlensäure, die sich während der einen dieser Zersetzungen zeigt: Woher kommt z. B. der Sauerstoff, der während dem

*) S. Curaudau's Abhandl. im N. allg. Journ. der Chemie, Bd. 1. S. 396 fg. G.

Sieden der Auflösung des blausauren Kali den Kohlenstoff der Blausäure säuert? Entweder wird dieser Sauerstoff, gleich wie der Wasserstoff, der Stickstoff und die Kohle eins der Trümmer der zerstörten Blausäure seyn, oder man wird annehmen müssen, daß Wasserzersetzung Statt habe. — — Es ist, glaube ich, noch nicht Zeit, zwischen diesen beiden Meinungen zu wählen; bis dahin indessen, daß wir neue Aufklärungen erhalten, will ich bemerken, daß, wenn man die Umstände berücksichtigt, welche die Bildung der Blausäure begleiten, man doch lieber dem Urtheil Berthollet's, als jeder andern möglichen Hypothese beitreten wird: „Es scheint mir „schwer, sagt er, die Gegenwart des Sauerstoffs in einer Substanz anzunehmen zu seyn, welche Bestandtheile „enthält, die so sehr geneigt sind, mit demselben besondere Verbindungen einzugehen, wie der Wasserstoff und „Kohlenstoff, und welche einen ziemlich hohen Hitzgrad „aushalten kann, ohne zersetzt zu werden." *) In der That müßte man, um diese Säure als ein oxydirtes Product annehmen zu können, voraussetzen, daß eine solche Säure fähig wäre, den Sauerstoff, dem Kohlenstoff, der sie auf allen Punkten umgiebt (in der geglüheten Masse zur Blutlauge), streitig zu machen, und man müßte sie wenigstens an die Spitze, ich will nicht sagen der Säuren, sondern selbst der Oxyde, die als die am schwersten reduzirbaren bekannt sind, stellen.

Einige Fällungen durch das rein blausaure Kali.

Es giebt mit den Metallauflösungen andere Resultate, als das dreifache Salz, wie bereits Scheele von mehreren gekannt hat. Folgende sind die, so ich bemerkt habe:

---

*) Ess. de Statique chim. T. II. p. 266. G.

Silber. Dreifaches Salz: ein weißer Niederschlag, der bald blau wird, wegen des weißen blausauren Eisens, das sich dem blausauren Silber beimischt; rein blausaures Kali: ein weißes käsiges Präcipitat, das sich nicht verändert.

Gold. Dreifaches Salz: nichts; rein blausaures: ein weißer Niederschlag, der schön gelb wird, wenn man das Gemenge erhitzt. Wenn man diesen Niederschlag erhitzt, so knallt er nicht; er ist ein wahres blausaures Gold. In einer Retorte erhitzt, giebt er Wasser, ziemlich viel brenzliches Oel, Kohlenoxydgas, das sich durch seine blaue Flamme zeigt, und als Rückstand Gold, mit Kohlenpulver gemengt. Von Ammonium finde ich in meinen Notizen nichts erwähnt; ich weiß nicht, ob dies vergessen ist.

Molybdänsäure. Mit beiden blausauren Verbindungen nichts.

Tungsteinoxyd. Desgleichen.

Titan. Dreifaches Salz: Berlinerblau, welches von dem Eisen herrührt, das dieses Oxyd immer zurückhält; rein blausaures Kali: gelbes Eisenoxyd, wie es dieses blausaure Salz mit den Auflösungen von rothem Oxyde giebt. Ich habe noch nicht eisenfreies Titan erhalten können.

Uran. Dreifaches Salz: einen Niederschlag von blutrother Farbe; rein blausaures Kali einen gelbweißen.

Kobalt. Ersteres einen grasgrünen Niederschlag; letzteres einen hell zimmtfarbenen.

Nickel. Das dreifache Salz ein grünlichweißes Präcipitat; das rein blausaure Kali ein gelblichweißes.

Manganes. Mit ersterem einen pfirsichblüthfarbigen, mit letzterm einen schmutzig gelben Niederschlag.

Kupfer. Das dreifache Salz schönes Kermesin; das rein blausaure Gelb. Das weiße salzsaure Kupfer, dessen Oxyd zum Minimum oxydirt ist, in Salzsäure aufgelöst, giebt mit ersterem einen weißen, aber durch etwas Kermesin gerötheten Niederschlag, woraus man sieht, daß, wenn nur allein Oxydul vorhanden wäre, der Niederschlag weiß seyn würde. Es ist mit diesem Muriat, wie bei der Auflösung des Eisenoxyduls: es läßt sich schwer im mindest oxydirten Zustande erhalten, wegen des Zutritts der Luft. Mit dem rein blausauren Salze giebt das salzsaure Kupferoxydul einen käsigen, vollkommen weißen Niederschlag. Einige Tropfen Kali entziehen ihm die Blausäure, und machen ihn gelb, welches die Farbe des Kupferoxyduls ist.

Platin giebt mit beiden Verbindungen nichts. Aber ich sage dies nur aus dem Gedächtniß. Ich werde wieder darauf zurück kommen.

Blausaures Quecksilber. Man erhält es bekanntlich, indem man Berlinerblau mit rothem Quecksilberoxyd behandelt. Dies Salz krystallisirt leicht in vierseitigen Prismen.

Es ist immer undurchsichtig. Es kann, wie wir weiter unten sehen werden, Kali zurückhalten, wenn dieses im Berlinerblau vorhanden war. Es behält auch Eisenoxyd zurück, wie man gewahr wird, wenn man einige Gran davon in einem Kölbchen mit Salzsäure erhitzt: es fället sich dann weißes blausaures Eisen.

Um es vom Eisen zu reinigen, muß man die Auflösung davon mit rothem Quecksilberoxyd sieden lassen, und zwar mehrere Mahl; jedes Mahl setzt sich dann Eisenoxyd ab; aber diese Reinigung ist ziemlich langweilig *).

Das

*) Man sieht hieraus abermahls, daß Scheele richtig beobachtet hatte, als er das blausaure Quecksilber für eisenfrei erklärte, zugleich den Grund von Simon's gegentheiligen Erfahrungen in Scherer's Allg. Journ. der Chemie, Bd. 8. S. 47 fg. G.

Das blausaure Quecksilber verändert, wenn man es nochmahls mit rothem Oxyde behandelt, seinen Zustand, und scheint einen Ueberschuß von Oxyd aufzunehmen: denn es krystallisirt nicht mehr in Prismen, sondern in sehr feinen nadelförmigen Krystallen, die kleine Gruppen bilden. Auch erfordert die Auflösung dazu eine stärkere Concentration; wiederholtes Krystallisiren bringt sie nicht wieder zur vorigen Form zurück.

Bei der Erhitzung in einer Retorte zersetzt sich dieses Salz sehr leicht, und, wenn die Hitze nicht zu plötzlich war, gänzlich. Man darf dazu nur einige Gran in einer Röhre erhitzen, die drei bis vier Linien weit und an einem Ende verschlossen ist. Hält man, während der Erhitzung, an das offene Ende eine Flamme, so entzündet sich das mit Kohlenoxydgas gemengte blausaure Gas: die Flamme ist roth und blau, von einem gelblichen Kreise umgeben. 100 Gran prismatisch krystallisirtes blausaures Quecksilber gaben durch Destillation 72 Gran, ein ander Mahl $72\frac{1}{2}$ Gran Quecksilber.

Der Rückstand von 8 bis 9 Gran war ein Gemenge von Kohle und kohlensaurem Kali. Hierüber darf man sich nicht wundern, denn das Kali kann das blausaure Quecksilber nicht zersetzen; es rührte ohne Zweifel von dem Berlinerblau her, welches käufliches war.

Die Producte, die bei dieser Zersetzung übergehen, sind Ammonium, Oel, und zwar ziemlich reichlich, ferner ein Gemenge von kohlensaurem und Kohlenoxydgas.

Es giebt, wie es scheint, kein blausaures Quecksilber, worin das Oxyd sich auf dem Minimum der Oxydation befindet, denn Blausäure, womit man mildes salzsaures Quecksilber, oder salpetersaures Quecksilberoxydul behandelt, scheidet einen Theil Quecksilber aus, und in dem erhaltenen blausauren Quecksilber befindet sich letzteres eben sowohl in höchstoxydirtem Zustande,

wie in demjenigen, das man geradezu durch rothes Oxyd erhalten hat.

Das rothe Quecksilberoxyd zersetzt auch das rein blausaure Kali, und da das Kali auf das blausaure Quecksilber keine Wirkung hat, so krystallisirt letzteres mitten in demselben. Ebenfalls wird das dreifache Salz durch das rothe Oxyd vollständig zersetzt, was aber anhaltendes Sieden erfordert; das schwarze Eisenoxyd, welches ein Bestandtheil dieses Salzes ist, geht dann in rothes über und setzt sich als Ocher ab. Der Sauerstoff, den es dazu bedarf, wird ihm von einem Theile des Quecksilberoxydes mitgetheilt, daher man unter dem rothen Eisenoxyd Quecksilber findet. Ohne diese höhere Oxydirung des Eisens, die, wie man weiß, seine Verwandtschaften schwächt, würde es dem Quecksilberoxyde vielleicht nicht gelingen, eine so feste Verbindung, wie das dreifache blausaure Salz ist, zu zersetzen.

Die verdünnte Schwefelsäure hat keine Wirkung auf das blausaure Quecksilber, selbst in der Wärme nicht: es entwickelt sich keine Spur von blausaurem Gas. Kali sättigt die Schwefelsäure, als Auflösungsmittel des blausauren Quecksilbers, fället aber nichts. Concentrirte Schwefelsäure zersetzt die Blausäure, giebt schwefelige Säure und vernichtet so jedes Mittel zur Vergleichung.

Die Salpetersäure ist nicht glücklicher, selbst nicht im Sieden. Man bemerkt zwar Anfangs etwas Salpetergas, dies rührt aber wahrscheinlich von dem in dem prismatischen Salze befindlichen schwarzen Eisenoxyd her; übrigens krystallisirt dasselbe mitten in der Säure. Die Alkalien sättigen letztere und bewirken ebenfalls keinen Niederschlag.

Der Wirkung der Salzsäure aber kann es nicht ausweichen. Es erfolgt Entwickelung von blausaurem Gas, vollständige Zersetzung und das blausaure Quecksilber wird gänzlich in ätzendes salzsaures umgeändert. Alko-

hol löst den salzigen Rückstand von dieser Operation gänzlich auf, und untersucht man ihn durch Reagentien, so findet man bloß salzsaures Quecksilberoxyd. Das blausaure Quecksilber löst bekanntlich der Alkohol nicht auf.

Kali löst das blausaure Quecksilber in der Wärme in reichlicher Menge auf; beim Erkalten krystallisirt es sich wieder heraus. Alkohol scheidet es daraus ab und man erhält es unverletzt wieder.

Das salzsaure Zinnoxydul und geschwefelwasserstoffstes Wasser zersetzen das blausaure Quecksilber augenblicklich, und die Blausäure wird frei.

Wie man sah, wirkte die Salzsäure auf das blausaure Quecksilber mit vollem Erfolge. Hiernach, scheint es, sollte das salzsaure Ammonium einen Basiswechsel veranlassen können; dennoch gelingt es nicht damit: es erfolgt keine Veränderung, wenn man eine Auflösung von blausaurem Quecksilber und Salmiak erhitzt. Alkohol scheidet beide wieder vollkommen von einander; Kali, Kalkwasser fällen nichts daraus, so daß demnach keine Spur von ätzendem Sublimat vorhanden ist; und das grüne schwefelsaure Eisen, welches nicht ermangeln würde, mit vorhandenem blausauren Ammonium Berlinerblau zu bilden, erleidet gar keine Veränderung.

Blausaures Gas.

Zwanzig Drachmen des dreifachen Salzes, die mit einer angemessenen Menge verdünnter Schwefelsäure in einer Retorte erhitzt wurden, vermehrten das Gewicht von 4 Unzen Alkohol um ungefähr 80 Gr. Der Alkohol befand sich in einer Glocke über Quecksilber; das Gas löste sich schnell darin auf, er würde aber noch weit mehr davon aufgenommen haben. Das Wasser des Recipienten war auch damit beladen: sein Geruch war zum Ersticken lebhaft und durchdringend und sein Kerngeschmack ausnehmend stark. Dieses Wasser trübte das Barytwas-

ser nicht. Das Gas sucht stets daraus zu entweichen und lüftet immerfort den Stöpsel. Hält man ein kleines Kölbchen damit in siedendes Wasser, so entwickelt es sich daraus schnell und brennt an der Mündung, wenn eine Flamme genähert wird; man bemerkt Rauch, indem ohne Zweifel ein Theil der Kohle fortgeht, wie bei der Verbrennung der flüchtigen Oele.

Die in Wasser aufgelöste Blausäure, gut verstopft aufbewahrt, zersetzt sich darin von selbst. Sie färbt sich nach Verlauf von 4 bis 5 Monaten gelb, verliert nach und nach ihren Geruch, trübt sich und setzt einen kaffeebraunen Satz ab. Dieser giebt, der Destillation ausgesetzt, etwas Wasser, Blausäure und Ammonium. Die rückständige Kohle ist azothaltig, und hat einen der Bestandtheile zurückgenommen, den die Säure bei ihrer Zersetzung fahren ließ, denn als ich sie mit kohlensaurem Kali erhitzte, gab sie mir eine Lauge, die Berlinerblau zu bilden geschickt war.

Aber während die Kohle, mit Zurückhaltung von Stickstoff, sich absondert, verbindet sich der größte Theil von letzterm mit dem Wasserstoff und bildet Ammonium, das man auch mit dem Rest von Blausäure, die der Zerstörung entging, in der gelben Flüßigkeit findet.

Das in Wasser aufgelöste blausaure Gas trübet die Auflösung des grünen blausauren Eisens nicht; nachdem es aber die eben erwähnten Veränderungen erlitten hat, fället es sie und giebt Berlinerblau, weil dann das neugebildete Ammonium mitwirkt.

Endlich so giebt diese Flüßigkeit bei der Destillation blausaures Ammonium, und im Rückstande findet sich weiter nichts als Spuren von kohliger Substanz, die sich absetzt. Es wäre wichtig gewesen, auszumachen, ob auch Kohlensäure mit dem Ammonium verbunden war, es wurde aber damals vergessen. Ich werde wieder darauf zurück kommen.

Im Alkohol hält sich die Blausäure vollkommen gut: man könnte hieraus selbst mit einigem Grunde schließen, daß, wenn der Alkohol zur Auflösung und Conservation des blausauren Gas, das man ohnehin als aromatisch und entzündlich anerkennt, geschickter ist, als das Wasser, dies daher komme, daß es sich viel mehr an die öhlichten, brennlichen Producte von zusammengesetzter Natur anschließe, als an die salzigen Substanzen.

Es ergiebt sich aus den erzählten Thatsachen: 1) daß es nur Ein blausaures Quecksilber gebe, dessen Base nämlich sich zum Maximum oxydirt befindet; 2) daß die ganze Steigerung der Verwandtschaft der Blausäure durch das schwarze Eisenoxyd, wenn es darauf ankommt, mit dem Kali oder dem rothen Eisenoxyd in Verbindung zu treten, auf welche Berthollet sich mit so großem Recht berufen hat, ihr nothwendig zu seyn aufhört, wenn sie mit den Oxyden des Goldes, Silbers, Kupfers, Kobalts, Nickels, Urans, Quecksilbers ꝛc. in Reaction kommt. In Hinsicht dieses letztern sehen wir in der That, daß jene Säure, deren Verwandtschaften so unempfindlich und so wenig geschickt sind, ihr den Namen einer Säure zu verdienen, doch gar keines schwarzen Eisenoxydes bedarf, um mit dem Quecksilber ein sehr auflösliches, sehr krystallisirbares, kurz mit allen Characteren, welche die vollkommensten Verbindungen auszeichnen, begabtes Salz zu geben. Zu diesen Sonderbarkeiten müssen wir noch die hinzufügen, daß sie das Quecksilberoxyd allen Alkalien vorzieht, daß sie es weder an die Salpetersäure noch an die Schwefelsäure abtritt, die ihrer Stärke nach doch eine so sehr viel höhere Stelle über ihr einnehmen, sondern nur der Salzsäure weicht, die, wie man weiß, in so vieler Hinsicht unter der Salpetersäure und Schwefelsäure steht.

Blutlauge.

Gleiche Theile Blutkohle und kohlensaures Kali, in einem bedeckten Tiegel geglühet, haben mir stets die reichste Lauge gegeben.

In der Meinung, daß die Kohlensäure der Sättigung des Kali hinderlich seyn könnte, that ich zu jenem Gemenge noch Kalk: aber die Lauge wurde davon nicht besser.

Ich erhitzte eine halbe Stunde durch ein Gemenge von 144 Gr. Kohle und eben so viel kohlensaurem Kali bis zum Rothglühen. Nach dem Auslaugen betrug die Kohle nur noch 104 Gran; 40 Gr. waren zerstört.

Diese 104 Gr. wurden nochmahls mit 144 Gr. Kali behandelt: es blieben 62 Gr., und 42 Gr. waren aufgegangen.

Die Laugen von diesen beiden Versuchen wurden mit einer Auflösung von käuflichem Eisenvitriol gesättigt: das Blau von dem ersten betrug, nach dem Hellen mit Säure, dem Volum nach noch einmahl so viel als vom zweiten.

Um den Einfluß der Temperatur kennen zu lernen, versuchte ich drei Portionen eines Gemenges zu gleichen Theilen: die eine wurde ½ Stunde, die andere eine ganze und die dritte 1¼ Stunde rothglühend erhalten. Die Lauge von der ersten gab wenig Blau; die von den beiden andern viel und zu ungefähr gleichem Volum. Diese Resultate beweisen, daß das rein blausaure Kali, welches den größten Theil in den Laugen ausmacht, entweder sich in der alkalisch-kohligen Masse erhalte, oder in dem Maße, als es zerstört wird, sich wieder erzeuge.

Die gepülverte Blutkohle wird an der Luft feucht; ausgewaschen giebt sie Kochsalz und kohlensaures Natron, das ein wenig Blausäure enthält.

Die Blutkohle giebt auch bei einer zweiten Behandlung noch Blau, aber wenig; bei einer dritten noch we-

nigter; durch die vierte gar nichts mehr. Bringt man diese so erschöpfte Kohle zum Glühen, so wird sie mit großer Leichtigkeit zu Asche, ohne einen ammonialischen Geruch auszugeben, wie die, welche eben destillirt worden. Es scheint, daß sie in dem Maße, wie sie den Stickstoff verliert, verbrennlicher wird und sich der vegetabilischen Kohle nähert; Salpetersäure vermag sie dennoch nicht zu entzünden. Da der Stickstoff fähig ist, starre Verbindungen zu bilden, die eine hohe Temperatur auszuhalten fähig sind, so frägt sich, was für einen Einfluß thierische Kohlen auf die Bildung des Stahls haben würden?

Die Stahlbereiter, die durch Einsetzen härten, bedienen sich der Späne von Schafklauen; hat die Kohle davon einige Vortheile vor der Holzkohle?

Gleiche Theile ausgewaschene Blutkohle und kaustisches Kali gaben mir durch Destillation blausaures Ammonium und viel Gas, das nach Blausäure roch und mit rother Flamme brannte.

Gleiche Theile eben dieser Kohle und Manganesoxyd gaben kohlensaures und blausaures Ammonium.

Der Wunsch, von der Bildung des Ammonium Vortheil zu ziehen, veranlaßte folgenden Versuch: ich destillirte ein Gemenge von 6 Drachmen Blutkohle, Thon und Kochsalz von jedem 2 Drachmen, aber die Menge des gebildeten Salmiaks blieb unter der Erwartung.

Alle stickstoffhaltige Pflanzenkohlen sind zur Bereitung von Berlinerblau geschickt: so gaben die von Kleber, von Kichererbsen, Indig, Steinkohle mir Farbelaugen, die bisweilen auch Schwefelwasserstoff enthielten; die Kohle von Rohzucker und von Milchzucker gab keine Spur von Blau.

Die Kohlen der Kastanie und Heide, welche die Schmiede andern vorziehen, weil sie sogleich erlöschen, als man den Blasebalg nicht mehr gehen läßt, haben

diese Eigenschaft nicht vom Stickstoff, denn damit bereitete Lauge enthält keine Blausäure.

Calcinirter Weinsteinrahm giebt eine Lauge, die auch keine Spur davon enthält; zwei Theile Weinsteinrahm und ein Theil Salmiak geben auch nichts; aber 1 Theil Salmiak auf 4 Theile Weinsteinrahm geben eine Lauge, die rein blausaures Kali enthält; sie giebt Blau mit dem käuflichen Eisenvitriol. Weinsteinrahm und salpetersaures Natron gab nichts.

Dieses Resultat beweist hinreichend, daß die thierischen Kohlen den Gewächskohlen bloß wegen des Stickstoffgehalts vorzuziehen sind. Es folgt auch daraus, daß, wenn man eines Tages eine stickstoffhaltige Verbindung entdecken sollte, die geschickter ist, als die ammonialischen Salze, eine hohe Temperatur auszuhalten, man würde dahin kommen können, die Blausäure vielleicht auf eine weniger mühsame Art zu bilden als mit den thierischen Kohlen.

Untersuchung der Blutlauge.

Durch Destillation giebt sie immerfort Blausäure und Ammonium; wovon wir oben den Ursprung kennen gelernt haben.

Sie enthält:

Kohlensaures Kali, in großer Menge;
Rein blausaures Kali;
Blausaures Eisen-Kali;
Schwefelsaures Kali;
Phosphorsauren Kalk;
Schwefel.

Den phosphorsauren Kalk setzt sie beim Abdampfen ab; ich weiß nicht, wodurch er darin aufgelöst ist.

Sättigt man einen Theil der Lauge mit Eisenvitriol, und untersucht nachher die von dem Hellen des entstandenen Blaus erhaltene Flüßigkeit, so findet man phosphor-

saures Eisen darin. Diese phosphorsaure Verbindung war es, die Westrumb zu der Meinung veranlaßte, daß die Säure des Berlinerblaus Phosphorsäure sey.

Alkohol, womit man concentrirte Blutlauge behandelt, nimmt daraus rein blausaures Kali auf; es hat mir aber schwer geschienen, es ihr dadurch ganz zu entziehen. Das dreifache blausaure Salz bleibt nebst dem kohlensauren Kali in der Lauge.

Von diesen beiden blausauren Salzen kann bloß das letztere mit Auflösungen von rothem Oxyd Berlinerblau geben, weil es mit schwarzem Oxyde versehen ist; das erstere kann es nicht, eben weil ihm dieses mangelt, es wird aber dazu in Stand gesetzt, und bildet sich zu dem dreifachen Salze, sobald als man der Lauge käuflichen Eisenvitriol zusetzt. Man würde folglich, wenn man vollständig oxydirtes schwefelsaures Eisen anwendete, ausnehmend viel weniger Berlinerblau erhalten, weil das schwarze Oxyd bald fehlen würde und das rein blausaure Kali in der Lauge sich nicht zu dem dreifachen Salze umbilden und mit jener Eisenauflösung Blau geben könnte. Zwei Versuche werden dies in die Augen fallend machen:

Ich theilte eine Lauge in zwei gleiche Theile, und fällete den einen mit rothem schwefelsauren Eisen, den andern mit dem käuflichen. Nachdem das überschüssige Oxyd durch das Hellen fortgeschafft worden, verhielt sich das Blau von dem letztern zu dem von erstern = 4 : 1.

Die von ersterm abfiltrirte Lauge hatte einen sehr starken Kerngeruch. Ich sättigte sie mit Kali, um die freie Blausäure wieder zu binden; als sie hierauf mit rothem schwefelsauren Kali versucht wurde, gab sie keine Spur von Blau; mit dem grünen hingegen gab sie viel. Man kann demnach hieraus schließen, daß ohne Mitwirkung von schwarzem Oxyde eine Blutlauge mit rother Eisenauflösung nicht so viel Blau geben würde, als sie fähig ist, und man würde sich daher dem Verlust der gan-

zen Menge des rein blausauren Kali aussetzen; wenn man einer Auflösung sich bedient hätte, deren Oxyd sich gänzlich auf dem Maximum der Oxydation befand. Ich war deshalb auch selbst im Irrthum, als ich es anrieth. Ich bedachte nicht, daß, wenngleich das grüne schwefelsaure Eisen die Unbequemlichkeit hat, einen blassen Niederschlag zu geben, der atmosphärische Sauerstoff derselben bald abhilft, daß es aber den wesentlichen Vortheil hat, dem rein blausauren Kali den Antheil von schwarzem Oxyde mitzutheilen, den es bedarf, um zur dreifachen Verbindung zu werden, und dann mit Auflösungen von rothem Oxyd Blau zu geben. So war die Ausübung früher zum Ziel gekommen, als die Theorie; aber die Ausübung wird dafür dann auch eine begründete Vorschrift, sobald als die Theorie dahin kommt, sie zu rechtfertigen. Zwei andere Versuche werden diese Auseinandersetzung bekräftigen.

Die Laugen werden gewöhnlich mit einer Auflösung von vier Theilen Alaun und einem Theile Eisenvitriol gefället.

Ich theilte eine solche Auflösung in zwei Theile: die eine Hälfte wurde durch oxydirte Salzsäure zur höchsten Oxydation gebracht, die andere nicht, und hierauf beide mit Blutlauge gesättigt. Die gewöhnliche Auflösung gab reichliches Blau; die oxydirte hingegen nur einen bleichen Niederschlag, der bloß in etwas Blau, das mit vieler Thonerde verbunden war, bestand. Dieser Versuch unterscheidet sich eigentlich nicht von dem vorigen; er hat bloß den Vortheil, zu zeigen, daß der Alaun bei Bildung des Berlinerblau ein sich bloß leidend verhaltender Bestandtheil sey.

Es verhält sich also mit der Blutlauge des Fabrikanten nicht so, wie mit der aus Berlinerblau bereiteten: letztere wird stets reichliches Blau geben, weil sie bei der Bereitung selbst sich zur dreifachen Verbindung darstellt;

aber bei der Blutlauge ist es anders! sie kann solches nur im Verhältniß des in ihr enthaltenen dreifachen Salzes geben, und um letzteres zu vermehren, oder ihr rein blausaures Kali in dieselbe Beschaffenheit zu versetzen, ist es unerläßlich, sich eines schwefelsauren Eisens zu bedienen, das, wenn auch nicht ganz auf der niedrigsten Stufe der Oxydation, doch in gewissem Grade auf derselben ist; und dieses ist gerade die gewöhnliche Beschaffenheit des käuflichen Eisenvitriols, so alt er auch seyn mag.

Das bisher Angeführte zeigt uns auch, daß, wenn die Blutlauge das blausaure Kali nur zu einem Theile als dreifache Verbindung enthält, solches daher rühre, daß entweder das Blut nicht Eisen genug mittheilen kann, um die ganze während des Brennens gebildete Menge desselben in jenen Zustand zu versetzen, oder auch, weil ein Theil des bereits entstandenen dreifachen Salzes durch den Verlust seines Oxydes wieder in das rein blausaure umgeändert wird, wie ihm nach dem oben Mitgetheilten wiederfährt, wenn man es für sich erhitzt. Ich würde jedoch von diesen beiden Meinungen am ehesten der letztern anhängen, weil ich gefunden, daß die Kohle, von welcher die Lauge bereitet worden, eine Asche giebt, die immer viel Eisen enthält, daher man mit Grund nicht annehmen kann, daß es bei dem Brennen des alkalisch-kohligen Gemenges dem blausauren Salze an Eisen fehle; und wenn man darüber nachdenkt, muß man sich selbst wundern, wie das dreifache Salz, welches wirklich in der Lauge vorhanden ist, sein Oxyd gegen die Wirkung der Kohle, die es stets zu reduciren trachtet, habe schützen können. Uebrigens liegt diese ganze Sache noch sehr im Dunkeln. Wir kennen weder den Zeitpunkt, in welchem die Blausäure sich bildet, noch ob sie sich zersetzt, um sich wieder zu erzeugen, noch endlich den Grad der Hitze, bis zu welchem man es treiben müsse, um die möglichst größte Menge der einen oder der andern blausauren Ver-

bindungen zu bilden, die der Berlinerblaufabrikant beabsichtigt *).

Die Gegenwart des dreifachen blausauren Salzes in der Blutlauge kann man gleich durch folgenden Versuch darthun:

Man sättigt die Lauge mit verdünnter Schwefelsäure: zuerst entweicht die Kohlensäure, später die Blausäure des rein blausauren Kali; zuletzt muß man aber erhitzen, da denn das dreifache Salz zersetzt und weißes blausaures Eisen abgeschieden wird. Außerdem setzen sich aus concentrirten, lange aufbewahrten, Laugen auch octaedrische Krystalle des dreifachen Salzes ab.

Die Blutlauge hat sehr deutlich einen doppelten Geschmack: den nach Kali und dann den Kerngeschmack; aus letzterm kann man gleich über ihre Beschaffenheit urtheilen. Ist der Eindruck davon im Munde nur schwach, so ist die Lauge verfehlt; entweder wurde das Gemenge nicht hinreichend erhitzt, oder es wurde zu wenig Kohle zugesetzt. Auch glaube ich, daß der Zutritt der Luft beim Glühen des Gemenges keinesweges dazu beitragen mag, die Menge der blausauren Verbindungen zu vergrößern, sondern daß es vielleicht vortheilhafter und weniger umständlich seyn dürfte, dasselbe in verklebten und in einen Reverberirofen gestellten Tiegeln zu veranstalten, da es außerdem gewiß ist, daß es des Umrührens zum Gelingen dieses Processes gar nicht bedarf.

Wenn man es nöthig hat, diese Laugen zu concentriren, um ihr Volum zu vermindern, oder um sie aufzubewahren, so muß man, wie Curaudau eingesehen hat, vor allen Dingen erst das rein blausaure Kali gegen Zersetzung sichern, was man sogleich durch Zusatz von

---

*) Man sehe einige Beobachtungen hiezu in Richter's oben angeführter Abhandl. und in Bucholz's im N. allg. Journ. der Chem. Bd. 1. S. 406 ff.

kleinen Antheilen Eisenvitriols bewirkt. Diese lösen sich vollkommen auf, die Lauge wird zuerst roth, nachher wieder gelb; ein Uebermaß von schwefelsaurem Eisen schadet nicht, indem das freie Kali es zersetzt, und das Oxyd zu Boden fällt, ohne sich mit Blausäure verbinden zu können, denn dazu müßte es mit einer Säure verbunden seyn; das bloße Oxydul hat keine Wirkung auf das dreifache blausaure Salz. Folgender Versuch zeigt den Vortheil dieser Methode sehr deutlich.

Ich theilte eine Lauge in zwei Theile: die eine Hälfte wurde durch grünes schwefelsaures Eisen zur dreifachen Verbindung umgeändert, die andere nicht und beide hierauf der Destillation ausgesetzt. Die erstere gab mir keine Spur von Ammonium, die andere gab es, wie gewöhnlich. Es ist also durchaus nöthig, jenen Proceß mit den Laugen vorzunehmen, ehe man sie abdampft. Aber weder das rothe Oxyd, noch die schwefelsaure Auflösung desselben können, wie Scheele gefunden hat, sich in dem rein blausauren Kali auflösen und es zur dreifachen Verbindung umbilden; eben so wenig kann dieses Oxyd, obgleich es zur Grundlage des Berlinerblaus dient, das dreifache Salz zersetzen, sondern es muß dazu nothwendig durch eine Säure aufgelöst seyn.

Uebersicht.

Die Blausäure ist aus Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff zusammengesetzt, deren Verhältnißmengen uns aber noch nicht bekannt sind. Man kann bloß aus der großen Menge von Kohle, die sie bei ihrer Zersetzung unter verschiedenen Umständen zurückläßt, muthmaßen, daß diese gegen die beiden andern in sehr großem Verhältniß in die Mischung eingeht. Auch ist keine Thatsache vorhanden, welche anzeigt, ob Sauerstoff ein Bestandtheil davon ist; und die wohl bekannten Verwandtschaften ihrer Bestandtheile, verbunden mit den Umständen,

unter welchen sie gebildet wird, haben wirklich bis jetzt nicht ihn darin anzunehmen gestattet.

Die Blausäure im isolirten Zustande besitzt nur sehr wenige von den allgemeinen Eigenschaften der Säuren. Sie hat keinen sauren Geschmack, röthet nicht das Lackmus, löset sich weniger im Wasser, dem wahren Auflösungsmittel der Säuren, als im Alkohol auf; sie zersetzt sich sogar in ersterm von selbst, ohne Mitwirkung der äußern Luft. Mit den Alkalien bildet sie so unvollkommene Verbindungen, daß man darin die besondern Eigenschaften der Factoren fast entblößt findet, und daß die Kohlensäure, die schwächste von allen, hinreichend ist, sie zu zersetzen. Ueberhaupt bilden ihre Verbrennlichkeit, ihr Geschmack, ihr aromatischer Geruch, ihre Entstehung mitten in ätherischen Oelen, in Kernen, und ihre Conservation im Alkohol ein Ganzes, das sie weit mehr an die öhlichten und entzündlichen Producte anreihet als an die salzigen Substanzen.

Indessen greift doch die Blausäure, ihre geringe Energie in Hinsicht auf Salzbildung ungeachtet, das rothe Quecksilberoxyd mit großem Erfolge an; sie giebt mit demselben eine salzige Verbindung, die in ihren Merkmalen so bestimmt characterisirt ist, daß man anzuerkennen genöthigt ist, sie wirke in gewissen Fällen wie die stärkste Säure. Es fehlt in der That dem blausauren Quecksilber nichts, um sich in die Reihe der vollkommensten Metallsalze stellen zu können. Auffallen wird es vielleicht, daß sie sich nicht mit dem Oxydul verbindet; aber durch eine Zusammenwirkung von Verwandtschaften, wovon man auch sonst Beispiele hat, versetzt sie dasselbe in den Zustand des Oxydes, indem sie einen Theil des Metalles ausscheidet, um sich mit dem übrigen als Oxyd zu verbinden.

Auf das rothe Eisenoxyd hat die Blausäure gar keine Wirkung; das schwarze hingegen greift sie sehr leicht an

und bildet damit weißes blausaures Eisen. Zwar ist, strenge genommen, das Product nicht ganz im Zustande des letztern, weil die Schwierigkeit, aus dem grünen schwefelsauren Eisen das Oxydul, rein als solches, darzustellen, es nicht zuläßt, sondern es ist immer grünlich; da es aber beim Trocknen zu vollkommenen Berlinerblau wird, so darf man nicht zweifeln, daß die Blausäure mit der Base des grünen schwefelsauren Eisens, bei Vermeidung jeder den Erfolg abändernden Ursache, ein eben so weißes blausaures Eisen geben würde, wie wir es durch andere leichtere Mittel darstellen können.

Das Berlinerblau ist nicht, wie man glaubte, eine einfache Verbindung; die folgende Beobachtung beweiset dies schon zur Genüge: Man weiß, z. B., daß die Grundlage dieses Blaus das rothe Oxyd ist; wäre aber dieses Oxyd allein hinreichend, um Berlinerblau darzustellen, warum sollten dann die Blausäure und das rothe Oxyd sich nicht dazu verbinden? warum sollten ebenfalls die Auflösungen dieses Oxydes und die rein blausauren Alkalien es nicht geben? Es bedarf also zum Berlinerblau noch eines andern Bestandtheils; folgende Thatsachen beweisen dies vollends.

Man behandele Berlinerblau mit Kali, und man erhält ein gelbes krystallisirbares Salz, welches stets eine sich gleich bleibende Menge schwarzes Oxydes enthält. Bedient man sich dieses Salzes zur Wiedererzeugung von Berlinerblau, so geht dieses Oxyd mit der Säure in die neue Verbindung über. Das schwarze Oxyd ist also ein nothwendiger Bestandtheil zur Bildung des krystallisirbaren blausauren Salzes sowohl, als des Berlinerblaus, so wie aller blausauren metallischen Verbindungen, die man mit ersterm bildet.

Es giebt Metalle, die sowohl rein blausaure, als dreifache Verbindungen zu bilden fähig sind, wie das Kupfer, Silber, Mangan, Kobalt, Nickel, Uran u. s. w.,

Es giebt andere, die bloß rein blausaure Verbindungen geben, wie das Gold, das Quecksilber u. s. w.; andere, von denen man nur dreifache erhält, wie das Eisen rc. Endlich scheinen einige weder des einen noch des andern fähig zu seyn. Mit Ausnahme des Berlinerblaus und des blausauren Quecksilbers indessen sind alle übrige noch wenig bekannt, und verdienen weiter untersucht zu werden. Das schwarze Eisenoxyd, das mit der Blausäure verbunden ist, kann aus einer Verbindung in die andere übergehen, ohne seinen Zustand zu ändern; die Grundlage einer solchen Verbindung kann selbst vom Minimum der Oxydation zum Maximum übergehen, ohne daß deshalb das schwarze Oxyd an dieser Veränderung Theil nimmt. Die Verbindung der Säure mit diesem Oxyde ist durch eine so mächtige Verwandtschaft geknüpft, daß die geschwefelwasserstofften Alkalien sie nicht scheiden, oder, wenn man will, das Oxyd weder in dem dreifachen Salze, noch in dem Berlinerblau angreifen können.

Die Blausäure, die mit jenem Antheile von schwarzem Oxyde, der sie in den Stand setzt, dreifache alkalische oder metallische Salze zu bilden, vereinigt ist, ist eine eigenthümliche Verbindung, deren Existenz nicht zweifelhaft ist, die wir aber doch nicht außerhalb jener Salze kennen.

Das dreifache Salz kann keine Rothglühehitze aushalten, ohne das schwarze Oxyd zu verlieren, und folglich in den Zustand des rein blausauren Kali zurückzutreten.

Auch das rein blausaure Kali wird durch die Hitze zersetzt, aber schon in einer gar sehr viel niedrigern; seine Säure wird zerstört und in Ammonium und Kohlensäure umgeändert. Durch diese Zerstörung des Salzes, in der Siedhitze, werden auch die zur Bereitung des Berlinerblaus bestimmten Laugen verschlechtert.

Das rein blausaure Salz nimmt sogleich den Character des dreifachen an, wenn man ihm schwarzes Eisenoxyd,

oxyd, oder ein dasselbe enthaltendes Salz darbietet, und erlangt dadurch, außer der Krystallisirbarkeit, die Eigenschaft, durch Sieden nicht weiter zersetzt zu werden.

Dieses rein blausaure Salz, welches die so gesuchte Probeflüßigkeit der Chemiker war, giebt mit den Auflösungen von höchstoxydirtem Eisenoxyde kein Blau, giebt es aber, wenn sie auch Oxydul enthalten, weil sich seine Säure dann sogleich mit dem Antheile des letztern verbindet, der als Zwischenmittel zwischen ihr und dem rothen Oxyde dienen muß.

Die dreifache blausaure Eisenverbindung oder das Berlinerblau wird durch Glühen in Ammonium, in Kohlensäure und Kohlenoxydgas, in stahlartiges Eisen und Kohle zersetzt.

Das blausaure Quecksilber giebt dieselben Producte bei seiner Zersetzung, aber außerdem noch eine gewisse Portion Oel.

Die Blutlauge enthält wenig von dem dreifachen, aber viel von dem rein blausauren Salze. Man darf sie nicht abdampfen, ohne vorher das Bestehen des letztern durch einen Zusatz von schwarzem Oxyde oder grünem schwefelsauren Eisen gesichert zu haben.

Um mit dieser Lauge alles Berlinerblau zu erhalten, das sie zu bilden fähig ist, muß man sich nothwendig eines Eisensalzes bedienen, dessen Basis wenigstens zum Theil nur oxydulirt ist, denn sonst würde das rein blausaure Kali, das sie enthält, kein Blau mit dem in der Auflösung vorhandenen vollkommenen Oxyde bilden können.

Und zum Schluß, so wird man, wenn man sich die Mühe giebt, diese Abhandlung mit Scheele's Arbeit zu vergleichen, finden, daß alle Wahrheiten, die sie enthält, ihm vollkommen bekannt waren; sie schienen mir aber einer vollständigern Entwickelung zu bedürfen, und diese hatte ich mir in dieser Schrift vorgesetzt.

21.

Beiträge zur Kenntniß verschiedener Säuren.

1.

Ueber die brenzliche Weinsteinsäure *);

von

V. Rose.

Bekanntlich erhält man durch die trockne Destillation vegetabilischer Substanzen saure Flüßigkeiten, die bei den verschiedenen Klassen solcher Substanzen, z. B. den holzigen, den zuckerigen und schleimigen u. s. w., eine gewisse Uebereinstimmung zeigten, und daher unter den Collectivnamen brandige Holzsäure, brandige Schleimsäure, brandige Weinsteinsäure be-

*) Der Herr Verf. hatte eine Uebersicht von seinen Beobachtungen am 12. Aug. 1802. in der Philomathischen Gesellschaft in Berlin vorgelesen. Ehe er sie ins größere Publikum brächte, wollte er Mehreres, das er damals unerörtert lassen mußte, in helleres Licht setzen. Da er aber hiezu nicht kommen konnte, und doch auf mehreren andern Wegen die Rede davon wurde, und das Resultat derselben auf manche neuere Verhandlungen Einfluß haben kann, so theilt er sie auf meine Bitte hier mit, so weit sie gediehen sind. G.

griffen, und als eigenthümliche Säuren angesehen wurden. Es traten indessen mehrere Chemiker auf, die an dieser Eigenthümlichkeit zweifelten; am ersten vielleicht Gren (Syst. Handb. der ges. Chemie, 2te Aufl. Bd. 2. §. 950.), der sie für ein veränderliches Gemisch von Essigsäure, Weinsteinsäure und Sauerkleesäure erklärte, ohne sich jedoch auf Versuche zu stützen. Nachher Westrumb (Kleine physikalisch-chemische Abhandl. Bd. 2. Heft 1. S. 350 fgd.), der aus dem Destillat, welches die trockne Destillation des Klees (Trifolium pratense) geliefert hatte, durch Neutralisirung mit Kali und nachherige Zersetzung des erhaltenen Salzes, reine Essigsäure erhielt. Da ihm nun andere Versuche gelehrt hatten, daß der Klee wahren Weinstein enthalte, so zog er daraus den Schluß, daß die Weinsteinsäure nicht bloß durch die Gährung, sondern auch durch das Feuer in Essigsäure umgewandelt werden könne. Seitdem suchten Fourcroy und Vauquelin durch wirkliche Versuche darzuthun, daß die genannten Säuren bloße Essigsäure seyen, die durch brenzliches Oel ihre abweichenden Eigenschaften erhalten habe, und daß man alle jene Säuren künstlich darstellen könne, wenn man destillirten Essig über irgend eins der brenzlichen Oele abziehe, oder auch nur damit schüttele und sodann filtrire. (Annales de Chimie, T. 35. p. 161. Scherer's Journal, Bd. 5. S. 268.). Ihre Meinung scheint von den meisten Chemikern angenommen zu seyn.

Mir waren indessen von der brandigen Weinsteinsäure Umstände bekannt, die mit dieser Meinung unvereinbar sind *), und ich benutzte daher die Gelegenheit,

---

*) In einer Abhandlung, die mein seel. Vater schon im Jahr 1763. über die wesentlichen Salze der Pflanzen, besonders desjenigen aus dem Sauerkleesalz aufgesetzt hatte, die aber, ob sie

diesen Gegenstand durch bestimmte Versuche ins Reine zu bringen.

A.

5 Pfund Weinsteinrahm wurden in einer, nur zum vierten Theil erfüllten, Retorte in einer Sandkapelle einem allmählig, und zuletzt bis zum Glühen der Kapelle, verstärktem Feuer ausgesetzt. Es war eine geräumige Vorlage, ohne Lutirung, angelegt worden, in welcher sich nach und nach eine Flüßigkeit sammelte, die nach beendigtem Prozesse sich in 10 Unzen 20 Gr. einer wässerig-sauren Flüßigkeit (Spiritus tartari) und 2 Unzen 7 Drachm. brenzlichen Oels scheiden ließ. Der Geruch während der Destillation war nicht sehr widrig, besonders im Anfange dem des gebrannten Zuckers ähnlich. — Der schwarze Rückstand in der Retorte wog 2 Pfund 2 Unzen. — In einer andern Destillation gaben 15 Pfund gereinigter Weinstein $45\frac{1}{2}$ Unze Flüßigkeit, nämlich $36\frac{1}{2}$ Unzen saurer, und 9 Unzen Oel. —

2. Beim Auseinandernehmen der Vorrichtung fand man den Hals und die Wölbung der Retorte mit einem braunen, pechähnlichen Oele belegt, worin hin und wieder kleine, weiße Krystalle zu bemerken waren. An mehreren derselben konnte man deutlich sehen, daß es vierseitige Säulen waren; bei andern, die dreiseitig zu seyn schienen, war wohl nur die eine Seite sehr schmal. Die

---

gleich zum Druck bestimmt gewesen zu seyn scheint, doch nie gedruckt worden ist, findet sich folgende Bemerkung über die brenzliche Weinsteinsäure: „Daß dieser Spiritus (die bei der Destillation des rohen Weinsteins erhaltene Flüßigkeit) wirklich sauer ist, nur, daß dessen Säure von den vielen öligten Theilen umwickelt wird, läßt sich dadurch beweisen, daß man durch gelindes Abrauchen, durch öfteres Filtriren, und wiederum durch Beimischung reinen Wassers und nachmaligem Abdampfen die öligten Theile so davon scheiden kann, daß dieser Spiritus in wirkliche Krystalle anschießet, die so sauer vom Geschmack, als das Sauerkleesalz, sind. R.

Länge derselben betrug eine bis drei Linien, ihre Seitenflächen waren meistentheils nur 4, höchstens 6 Mahl so lang, als die Endflächen.

Um diese Krystalle zu erhalten, mußte die noch unbeschädigt gebliebene Retorte zerschlagen werden. Mehrere davon konnten rein gesammelt werden; die übrigen wurden nebst dem pechähnlichen Oele von den Glasscherben abgeschabt und mit vier Unzen Wasser in einem Kölbchen erhitzt, um die Krystalle aufzulösen.

B.

Die erhaltene Auflösung war nach dem Filtriren klar und ungefärbt; ihr Geschmack war nicht auffallend sauer, (da die Menge im Verhältniß des Wassers nur geringe war), doch röthete sie das Lackmuspapier sehr merklich. Sie wurde mit folgenden Reagentien geprüft:

1. Salzsaurer Kalk trübte sie nicht augenblicklich; aber schon nach ½ Stunde entstand eine schwache Trübung, und nach und nach setzte sich am Boden und an den Seiten des Glases ein krystallinischer Niederschlag.

Kleesäure bewirkte (kaum zu ½ Gran auf 1 Unze Wasser) weit früher einen Niederschlag, und dieser war pulverig.

Weinsteinsäure bewirkt gar keinen.

2. Gypsauflösung blieb auch Anfangs klar, nach ½ Stunde war schon eine anfangende Trübung zu bemerken, und nach 2 Stunden hatte sich ein feiner krystallinischer Niederschlag abgesetzt, der aber lange nicht so beträchtlich war, als in 1. Auch wenn die Flüßigkeit vorher mit Ammonium neutralisirt wurde, entstand doch nicht sogleich, sondern erst in einigen Stunden, ein ebenfalls krystallinischer Niederschlag.

Kleesäure fällete die Gypsauflösung weit geschwinder und stärker in pulveriger Form.

3. Essigsaures Blei bewirkte einen sehr häufigen Niederschlag.

4. Salpetersaures Quecksilberoxydul gab einen häufigen Niederschlag.

Eben dies geschah mit Kleesäure und Weinsteinsäure, nur schien bei diesen der Niederschlag weißer.

5. Salpetersaures Quecksilberoxyd gab ebenfalls ein reichliches weißes Präcipitat.

Kleesäure und Weinsteinsäure eben so.

6. Essigsaures Silber machte keine Trübung.

In der Kleesäure bewirkte es einen häufigen weißen Niederschlag.

In der Weinsteinsäure keine Trübung.

Die kleine Menge, die man von diesen Krystallen in jeder Destillation nur erhält, erlaubte nicht, noch andere Prüfungen damit vorzunehmen.

C.

Die durch die Destillation erhaltene saure Flüßigkeit (A. 1.) besaß eine weingelbe Farbe, einen sehr sauren, bitterlich stechenden Geschmack und einen brenzlichen Geruch. Ihr specifisches Gewicht verhielt sich, mit einem Richter'schen Cylinderareometer bestimmt, zu dem des Wassers = 104:100. Es wurden damit folgende Versuche angestellt:

1. 100 Gran davon wurden mit gewöhnlich kohlensauerm Kali (aus Weinstein) neutralisirt, wozu 115 Gran erfordert wurden. Bei der Sättigung schied sich etwas weniges brenzliches Oel, so wie etwas Kohle ab, und die Kohlensäure entwich mit einem äußerst widrigen stechendem Geruch, der sich auch bei dem Verdampfen der Flüßigkeit entwickelte. Das zur Trockne gebrachte Salz wurde mit absolutem Alkohol übergossen und zerrieben, der

es aber nicht gänzlich auflöste. Das Ganze wurde auf ein Filter gebracht, und, nachdem die spirituöse sehr braun gefärbte Auflösung abgelaufen war, das im Filter Gebliebene noch mit gewöhnlichem guten Alkohol übergossen, der noch viel davon wegnahm und ein sehr weißes Salz auf dem Filter zurückließ.

2. Die mit dem absoluten Alkohol erhaltene Auflösung (C. 1.) hatte 1 Drachme braunes Salz gegeben, welches in ½ Unze Wasser aufgelöst und mit 1 Drachme, zuvor mit gleich viel Wasser verdünnter Schwefelsäure aus einer Retorte der Destillation unterworfen. Es ging eine säuerlich schmeckende weiße Flüßigkeit über, die gar nicht schweflig, sondern wie brenzlicher Essig roch. Sie wurde wiederum mit Kali neutralisirt, wozu nur 7 Gran erforderlich waren. Das zur Trockne abgedampfte, etwas bräunlich gefärbte Salz entwickelte auf den Zusatz von einigen Tropfen Schwefelsäure sogleich stechende Essigdämpfe.

3. Die erhaltene Essigsäure (C. 2.) war abgenommen, als der Inhalt der Retorte eben trocken wurde. Die Retorte war im freien Feuer liegen geblieben, ohne daß ich weiter darnach sah. Am andern Morgen fand sich in der Vorlage noch etwas brenzliche Essigsäure, das ganze Gewölbe der Retorte aber mit einem schönen weißen Salzanflug belegt, der in strahlig auseinanderlaufenden Büscheln bestand. Der Rückstand in der Retorte war ein schwarzer Salzklumpen.

4. Das auf dem Filter zurückgebliebene weiße Salz (C. 1.) wurde, in etwas Wasser aufgelöst, in einer kleinen Retorte mit etwas concentrirter Schwefelsäure der Destillation ausgesetzt. Es ging bald eine stark nach schwefeliger Säure riechende Flüßigkeit über; bei verstärktem Feuer aber setzten sich schwarze, nicht ölige Tropfen an die Wölbung, und gingen als eine schwarze, höchst schwefelig riechende Flüßigkeit in die Vorlage über. Bei

fortgesetztem Feuer wurde die Retorte wieder ganz rein, und es blieb ein weißer Salzklumpen in der Retorte zurück. Nach dem Erkalten fand sich eine sehr geringe Spur des in C. 3. erhaltenen weißen Sublimats. — Der große Ueberschuß von Schwefelsäure, der aus Unvorsichtigkeit in diesem Versuche hinzugekommen war, hat wahrscheinlich diese Erscheinungen veranlaßt und das Ansetzen einer größern Menge von Sublimat verhindert.

5. Es wurden abermals 1000 Gran brenzliche Weinsteinsäure mit kohlensaurem Kali neutralisirt und die Flüßigkeit zur Trockne abgedampft. Der Rückstand wurde in 1 Unze Wasser aufgelöst, und, zur Reinigung von der beim Verdampfen ausgeschiedenen Kohle, filtrirt. Die Auflösung wurde mit der Hälfte des Gewichts des Salzes Schwefelsäure bei sehr gelindem Feuer aus einer Retorte destillirt und das Uebergehende in drei Antheilen abgenommen. Der erste schmeckte nur wenig, jedoch bemerkbar, sauer und röthete das Lackmuspapier; wurde er mit Kali neutralisirt und das zur Trockne gebrachte Salz mit Schwefelsäure übergossen, so entwickelten sich Essigdämpfe. Der zweite Antheil schmeckte weit saurer und unverkennbar nach Essig; mit Kali gesättigt gab er ein Salz, das sich in Weingeist auflöste, den stechenden Geschmack des essigsauren Kali hatte und mit Schwefelsäure stechende Essigdämpfe entwickelte. Der dritte Antheil schmeckte sehr sauer, roch etwas stärker brenzlich und schoß bei gelindem Verdunsten zu sehr weißen, sehr sauer schmeckenden Krystallen an.

6. Eine andere Portion des in C. 1. vom Alkohol unaufgelöst gelassenen Salzes löste sich leicht in 2 Theilen Wasser auf und schoß durch gelindes freiwilliges Verdünsten gänzlich zu kleinen blättrigen, gruppenweise zusammengehäuften Krystallen an. — Natron gab auf gleiche Weise einen Rückstand, der über Nacht Feuchtigkeit angezogen hatte und durch mehrmahliges Wiederauflösen und

Verdünsten keine regelmäßige Krystalle, sondern nur eine formlose, etwas körnige Masse gab. — Ammonium gab regelmäßige, blättrige, gruppenweise zusammengehäufte Krystalle.

7. Andere 2000 Gran der obigen destillirten sauren Flüßigkeit wurden in einer Untertasse auf einer nur sehr gelind erwärmten Stelle eines Trockenofens zum Verdünsten hingestellt. Sie schoß fast gänzlich zu kleinen Krystallen an, deren Form aber nicht deutlich zu erkennen war; sie hatten einen durchdringend sauren, etwas bitterlichen Geschmack und wogen von zwei Anschüssen 160 Gran. Die übrige, sehr dunkel gewordene, Flüßigkeit setzte auch noch einige Krystalle ab, über welchen nun eine Mutterlauge von sehr brauner Farbe stehen blieb, die nicht weiter krystallisiren wollte, aber auch kaum ½ Quentchen betragen mogte.

Die erhaltenen 160 Gr. Krystalle wurden wieder in wenig Wasser aufgelöst und zum freiwilligen Verdünsten in einer bedeckten Schale an die Luft gestellt. Nach einigen Tagen hatte sich eine Menge Krystalle in halbkugeligen Gruppen so zusammen gesetzt, daß immer mehrere aus einem gemeinschaftlichen Mittelpunkt auszugehen schienen. Die ganze Auflösung schoß auf diese Weise zu Krystallen an, ohne daß nur ein Tröpfchen unkrystallisirte Lauge zurück blieb.

Ein ander Mahl gaben 12000 Gran der von einer andern Destillation erhaltenen sauren Flüßigkeit durch gelindes Verdunsten nur 480 Gran krystallisirter Säure, da doch nach dem obigen Verhältniß noch einmal so viel hätte erhalten werden sollen. Sie scheint sich also nicht immer ganz gleich zu seyn, was auch gar wohl durch ungleichen Feuergrad, den nicht immer gleichförmigen Gang der Destillation, die verschiedene Form der Destillirgefäße, und ähnliche Umstände, die man nicht ganz in seiner Gewalt hat, bewirkt werden kann. — Sollte vielleicht

auch die größere Masse der zu verdunstenden Flüßigkeit, und die längere Dauer desselben beim Zutritt der Luft, in dem letztern Fall etwas zu dem verschiedenen Erfolg beigetragen haben?

D.

Die vorhin erhaltene krystallisirte Säure besitzt, wie bereits gedacht, einen sehr sauren, zugleich etwas bitterlichen Geschmack; eine gelbliche, ins Bräunliche fallende Farbe, die sie auch durch wiederholtes Auflösen und Krystallisiren nicht merklich verliert. In gewöhnlicher Temperatur erfordert sie fast drei Mahl so viel Wasser zu ihrer Auflösung, und unterscheidet sich schon dadurch von der Weinsteinsäure, die in zwei Theilen Wasser sich sehr leicht auflöst. Mit einer solchen Auflösung (von 1 Th. Säure in 3 Th. Wasser) wurden folgende Versuche angestellt:

1. In einer Auflösung von salzsaurem Kali (1 Th. in 3 Th. Wasser) bewirkte sie keine Trübung.

2. Zu einer gesättigten Auflösung von salpetersaurem Kali gesetzt erfolgte ebenfalls keine Trübung. Nach gelindem Verdunsten waren am andern Morgen einige Salpeterkrystalle angeschossen, und die von diesen abgegossene Flüßigkeit gab brenzlichweinsteinsaures Kali (C. 2.).

3. Gleiche Theile essigsaures Ammonium und der obigen Auflösung blieben klar; in der Wärme ging Essigsaures mit ihrem bekannten stechenden Geruch fort, und das übrige trocknete zu einem krystallinischen Salze, brenzlichweinsteinsaurem Ammonium, ein, das zwar überschüssige Säure enthielt, aber doch sehr leicht auflöslich war.

4. Gypsauflösung wurde davon nicht getrübt; auch salzsaurer Kalk nicht.

5. In essigsaurem Silber bewirkte sie keine Fällung.

6. Weder im salpetersauren Quecksilberoxydul noch -Oxyde entstand ein Niederschlag.

7. 240 Gran der krystallisirten Säure wurden, etwas erwärmt, in 1 Unze Wasser aufgelöst und mit 253 Gran kohlensaurem Kali neutralisirt. Auch hiebei zeigte sich die große Verschiedenheit dieser Säure von der Weinsteinsäure, da während der Sättigung kein Weinstein zu Boden fiel, was andern Falls gewiß hätte erfolgen müssen. Die völlig neutralisirte Flüßigkeit wollte nicht zu Krystallen anschießen. Da sich nun an den vorhin (C. 2.) erhaltenen ein geringer Säureüberschuß zeigte, so setzte ich der Flüßigkeit noch 10 Gran Säure zu, und nun wurden eben so wohl Krystalle erhalten.

Von diesen Krystallen wurde 1 Theil in drei Theilen Wasser aufgelöst und damit, vergleichend mit einer eben solchen Auflösung von weinsteinsaurem Kali, folgende Versuche, worin a. das brenzlichweinsteinsaure und b. das weinsteinsaure Kali bedeutet, angestellt:

α. Salzsaure Kalkerde.

a. Anfangs blieb alles hell und klar, nach einigen Stunden setzte sich eine krystallinische Rinde an den Seiten des Glases ab.

b. Augenblicklich ein häufiger krystallinischer Niederschlag.

β. Salpetersaurer Baryt.

a. Zeigte sich Anfangs unverändert; nach einigen Stunden lag ein pülveriger Niederschlag am Boden.

b. Sogleich ein beträchtlicher pülveriger Niederschlag, der durch sehr wenig reiner Salpetersäure sogleich wieder aufgelöset wurde, nach wenigen Minuten schied sich Weinstein (Tartarus) aus.

γ. Salpetersaures Silber.

a. Sogleich ein starker Niederschlag; b. desgleichen.

δ. Salpetersaures Quecksilberoxydul.

a. Gab ein starkes Präcipitat; b. eben so.

ε. Salzsaures Manganes.

a. Blieb klar, auch nach einigen Stunden.

b. Blieb Anfangs ebenfalls klar, aber nach ½ Stunde schied sich ein häufiger krystallinischer Niederschlag ab.

η. Essigsaures Blei.

a. Blieb hell und klar; am andern Morgen hatte sich eine krystallinische Substanz in halbkugeligen Gruppen abgesondert.

b. Gab einen häufigen Niederschlag.

ϑ. Salpetersaures Kupfer.

a. Gab einen schön dunkelgrünen Niederschlag.

b. Ein weißes, etwas ins Bläuliche fallendes, Präcipitat.

ζ. Salpetersaures Uran.

a. Blieb Anfangs hell und klar, nach einiger Zeit entstand ein krystallinischer weißer Niederschlag.

b. Auch Anfangs klar, nur nach einiger Zeit entstand ein Niederschlag, aber nicht so häufig als in a.

8. a. Bei der Sättigung einer bis zum Kochen erhitzten Auflösung von 10 Gr. Säure in 300 Gr. Wasser mit kohlensaurem Kalk löseten sich die ersten 6 Gr. hell und klar auf, ohne Fällung oder Trübung; dann aber zeigte sich eine ordentliche Salzhaut und mehr hinzugesetzter Kalk machte die Mischung trübe. Die nach der Sättigung abfiltrirte Flüßigkeit, zu welcher während derselben noch mehr Wasser gesetzt worden war, wurde durch kleesaures Kali sehr stark gefället; beim Verdunsten setzte sie an den Seiten der Schale und auf der Oberfläche eine Salzrinde, aber nichts Pulveriges ab.

b. Weinsteinsäure verhielt sich bei gleichen Bedingungen Anfangs eben so; aber die Mischung wurde weit früher trübe, indem sich weinsteinsaurer Kalk abschied. Die abfiltrirte Flüßigkeit wurde durch kleesaures Kali sehr viel

weniger getrübt; beim Verdunsten setzte sich ein krystallinisches Pulver ab.

Der weinsteinsaure Kalk ist also schwerer auflöslich, als die erstere Verbindung, wie sich auch aus 7. α. ergiebt.

E.

1. 2000 Gran der sauren Flüßigkeit wurden aus einer gläsernen Retorte im Sandbade destillirt. Die Vorlage war eine Kugel mit zwei Oeffnungen, in deren eine der Hals der Retorte durch einen Kork hindurchging; die andere war ebenfalls durch einen Korkpfropfen verschlossen. Sobald die Flüßigkeit in der Retorte zum Sieden kam, drang durch den letztern Kork ein Dampf, weshalb derselbe gelüftet werden mußte, wobei der ausströmende Dampf mich fast erstickt hätte. Der Geruch war sehr unangenehm und widrig, und beinahe gerade so, wie die Kohlensäure hat, die sich bei der Sättigung der brenzlichen Weinsteinsäure mit kohlensauren Alkalien entbindet; auch erregt diese Kohlensäure eine eben solche erstickende Empfindung. In die Vorlage ging eine fast ungefärbte Flüßigkeit über, die in zwei Antheilen abgenommen wurde, von denen der erste etwa die Hälfte der angewandten Säure, der zweite halb so viel als der erste betrug. Als $\frac{7}{8}$ der Flüßigkeit überdestillirt worden und braune Tropfen erschienen, wurde die Destillation unterbrochen. Beide erhaltene Antheile des Destillats rötheten das Lackmuspapier; der erste schmeckte wenig sauer, mehr bitterlich; der zweite ziemlich sauer, weniger bitter und unverkennbar wie Essig. Das von der Sättigung einer kleinen Menge jedes Antheils mit Kali beim Verdunsten zurückbleibende Salz entwickelte beim Zusatz einiger Tropfen concentrirter Schwefelsäure essigsaure Dämpfe.

2. Die vorhin, bei Erscheinung des ersten bräunlichen Tropfens, unterbrochene Destillation wurde jetzt, nachdem die Retorte ins freie Feuer gelegt worden, weiter

fortgesetzt, und bei allmählig verstärkter Hitze eine braune, sehr dunkel gefärbte, aber vollkommen durchsichtige Flüßigkeit erhalten. In der Retorte blieb eine dünne Rinde von Kohle zurück. Die überdestillirte Flüßigkeit wog drei Drachmen. Sie hatte einen höchst unangenehmen Geruch, dem von destillirten Schweinefett, oder überhaupt dem empyreumatischen Oele von einer öligen oder fetten Substanz sehr nahe kommend. Sie war mit Wasser nicht mischbar, sondern fiel darin wie Oel zu Boden. Ich mußte sie mithin für brenzliches Weinsteinöl halten, das aber von dem bei der Destillation des Weinsteins erhaltenen sehr verschieden war. Nach einer Stunde fand ich dieses Oel krystallinisch geronnen, durch sehr mäßige Erwärmung wurde es wieder flüßig und hell. Das damit geschüttelte Wasser schmeckte sehr sauer und röthete Lackmuspapier sehr stark. Diesen Erscheinungen nach glaubte ich mit einer mit brenzlichem Oel verbundenen krystallisirbaren Säure zu thun zu haben. Um nun letztere auszuwaschen, erwärmte ich das Ganze noch einmahl, that es in ein weißes Kölbchen und erhitzte es mit 2 Unzen destillirtem Wasser bis zum Kochen. Zu meiner großen Verwunderung löste sich Alles hell auf, es setzte sich an der inwendigen Fläche des Kölbchens nur ein dünner brauner Ueberzug ab, und die Flüßigkeit lief durch das Filter, ohne eine Spur von Oel darauf zurück zu lassen.

3. Die Hälfte der filtrirten, schwach hellgelb gefärbten, äußerst sauern Flüßigkeit wurde mit Kali neutralisirt, wodurch sie eine sehr braune Farbe erhielt. Das eingetrocknete Salz gab mit concentrirter Schwefelsäure keinen Essigdampf, wohl aber einen andern, der zwar auf die Nase wenig wirkte, aber im Munde einen sehr süßen angenehmen Geschmack veranlaßte. Die zweite Hälfte schoß bei gelindem Verdunsten zu fast ungefärbten Krystallen an, die ich nicht weiter untersucht habe.

4. Der stechende Dampf, der sich bei Rectificirung der brenzlichen Säure, besonders zu Anfange, zeigte (E. 1.), ließ mich vermuthen, daß dieselbe schon in dieser Hitze eine weitere Zerlegung erlitte, daß dadurch Kohlensäure und brennbares Gas entbunden und durch diese fernere Zerlegung erst die Essigsäure gebildet würde. Ich unterwarf, um diese Umstände genauer auszumitteln, abermahls 1000 Gran der Destillation, und leitete dabei aus der zweiten Oeffnung der Vorlage eine S förmig gebogene Röhre in die pneumatische Geräthschaft. Ich erhielt Anfangs die Luft der Gefäße, nachher aber keine Luft weiter, und sobald das Feuer etwas nachließ, wurde das Wasser aufgesogen. Es scheint also, daß, wenigstens im Anfange der Rectification, die brenzliche Weinsteinsäure nicht zersetzt werde: daß dieses späterhin geschehe, ist wegen der in der Retorte zurückbleibenden Kohle keinem Zweifel unterworfen.

F.

Um mir eine größere Menge von der krystallisirten brenzlichen Weinsteinsäure auf einem wohlfeilern Wege zu verschaffen, hatte ich früher schon daran gedacht, den ungereinigten Weinstein dazu anzuwenden. Es wurden dazu 15 Pfund roher rother Weinstein auf die oben erwähnte Art der Destillation ausgesetzt. Der Geruch bei derselben war anders als vom gereinigten Weinstein: er war äußerst widrig und so durchdringend, daß man schon in der Nachbarschaft umher ihn empfinden konnte. Das Destillat betrug 47 Unzen, wovon 9 Unzen Oel und 38 Unzen wässerige Flüßigkeit waren.

Letztere hatte einen weit widrigern Geruch, als die aus dem gereinigten Weinstein, eine dunkelbraune Farbe, einen höchst unangenehmen bittern aber durchaus nicht sauern Geschmack; Lackmuspapier wurde davon kaum merklich geröthet; 2000 Gran davon, die auf die vorige

Art in einer Untertasse gelinde verdampft wurden, gaben keine Krystalle, sondern es blieb bloß etwas schmieriges, höchst widriges Extract zurück. Aetzendes Kali bewirkte einen schwachen Geruch nach Ammonium.

So auffallend der Unterschied zwischen der wässerigen Flüßigkeit aus den beiden Weinsteinarten war, so sehr war er es auch zwischen den beiderlei Oelen. Ohne dem aus dem gereinigten Weinstein erhaltenen gerade einen Wohlgeruch beizulegen, war er doch angenehm gegen den des aus dem rohen erzeugten, welches im Geruch mehr den brenzlichen Oelen aus thierischen Substanzen ähnlich war, wogegen das aus gereinigtem einen Geruch nach verbranntem Zucker hatte.

Uebersicht.

1. Der gereinigte Weinstein und der rohe rothe geben in der Destillation ganz verschiedene Resultate. Von ersterm erhält man eine hellgelbe Flüßigkeit, von sehr saurem, dabei bitterlich-stechenden Geschmack, und einem nicht sehr unangenehmen, dem des verbrannten Zuckers ähnlichen Geruch; von letzterm hingegen eine höchst widrig riechende und bitter schmeckende, die das Lackmuspapier kaum röthet. Auch das brenzliche Oel von letzterm unterscheidet sich von dem des erstern durch einen viel widrigern Geruch, eine dicklichere Konsistenz und schwärzere Farbe.

2. Die saure Flüßigkeit aus dem gereinigten Weinstein setzt bei gelindem Verdunsten eine trockne krystallisirbare Säure ab, die in ihrem Verhalten von den übrigen Säuren, welche Kohlenwasserstoff zur Basis haben, abweicht, und daher noch als **brenzliche Weinsteinsäure**, Acidum pyrotartaricum, aufzuführen ist.

3. Sie unterscheidet sich von der Weinsteinsäure und Sauerkleesäure dadurch, daß sie mit Kali kein schweraufsösliches saures Salz giebt, wie der Weinstein und das Sauer-

Sauerkleesalz sind, und daher auch nicht die Salze, welche Kali zur Basis haben, zersetzt, wie die Weinsteinsäure; besonders von ersterer auch durch ihre Flüchtigkeit (C. 3. und E. 2.); von der Citronensäure unter andern durch ihr Verhalten zum Kalk, mit dem sie eine viel auflöslichere Verbindung giebt; von der Aepfelsäure durch ihre Krystallisirbarkeit.

4. Der gereinigte Weinstein giebt bei der Destillation im Gewölbe und Halse der Retorte Krystalle einer Säure, die von der, die man durch Krystallisiren aus der sauren Flüßigkeit erhält, in mehreren Punkten abweicht.

5. Außerdem aber ist in der sauren Flüßigkeit, die man durch die Destillation des gereinigten Weinsteins erhält (Spiritus tartari), auch Essigsäure enthalten. Diese macht darin jedoch nur den kleinsten Theil aus, und die Herren Fourcroy und Vauquelin irren, wenn sie die brenzliche Weinsteinsäure für bloße Essigsäure ausgeben, die durch brenzliches Oel verunreinigt ist. Sie wird solche nicht einmal durch Rectification.

Was die übrigen Säuren anlangt, von welchen sie dasselbe aussagen, die brenzliche Holz- und Schleimsäure, so ist natürlich darüber hiernach nicht zu entscheiden. Indessen geben uns doch die mitgetheilten Erfahrungen eine sehr laute Erinnerung, daß wir uns zu hüten haben, mit solchen Reductionen, die zeither besonders auch durch die genannten Chemiker gehäuft worden, in einen Schlendrian zu fallen, wie es schon ähnliche in der Chemie gab *).

*) Wenn man sich bloß an einige qualitative Erscheinungen hält, z. B. an die Auflöslichkeit in Alkohol (C. 1.); wenn man versäumt, zu vergleichen, wie viel Base man neutralisirte, und wie viel wiederum man mit dem Product neutralisiren konnte (C. 2.), so kann es Einem leicht begegnen, daß man den Theil fürs Ganze ansähe, wie dies in noch höherm Grade bei Fourcroy und Vauquelin der Fall war, die gleich das Ganze, ohne Behand-

lung mit Alkohol, durch Destillation mit Schwefelsäure behandelten. Aber war nicht auch die selbst von Rose aus dem Spir. tart. erhaltene kleine Menge Essigsäure vielmehr Product als Educt, und die in dem, im absoluten Alkohol auflöslichen Salze befindliche Säure vielmehr ein besonderer Zustand, als aus Essigsäure und brenzlicher Weinsteinsäure gemischt? Ich gestehe, daß ich geneigt bin, das erstere anzunehmen; denn überall, wo in solchen Fällen sich Absatz von Kohle zeigt (C. 3.), also Mischungsveränderung Statt fand, ist mir die Essigsäure verdächtig. Es würde sich zeigen, ob sich durch Verdünsten der Auflösung desselben brenzlichweinsteinsaures Kali, das sehr leicht anschießt (C. 6.), herauskrystallisiren; so wie, ob man, wenn dieselbe Behandlung mit Natron vorgenommen würde, krystallisirtes essigsaures Natron erhalten würde. Eben so wäre das Product an Essigsäure zu bestimmen, je nachdem die Destillation des Spir. tart. auf die in E. 1. angegebene Art oder aus dem Wasserbade unternommen worden. Dann wäre es auch zu wünschen, die Sättigungscapacität des Spir. tart. vor und nach dem Selbstverdünsten (C. 7.), ohne im letztern Fall die Krystalle abzusondern, sondern mit Anwendung des ganzen Rückstandes, zu bestimmen. Durch diese Versuche müßte es sich zeigen, ob die Menge der Essigsäure sich überall gleich bleibt, und diese also nur abgesondert wurde, oder ob man ein Erzeugtes für ein Vorhandengewesenes ansahe. Die Einheit des Princips, wonach die Natur in irgend einer Reihe von Erscheinungen wirkt, läßt sich auch in einem Mannigfaltigen von Productionen auffinden: Mehrere scheinen aber seit einiger Zeit sich dahin neigen zu wollen, jene Einheit in der Einerleiheit dieser zu suchen. Aus diesem Gesichtspunkt, und nicht, daß wir eine Säure mehr aufstellen, und nun auch das Heer von Verbindungen, die sie zu bilden fähig ist, untersuchen könnten, meint der Herr Verf., den Mangel an Zeit hinderte, die hier erwähnten Versuche noch vorzunehmen, den mitgetheilten Beobachtungen Werth beizulegen. G.

2.

Abhandlung über die Aepfelsäure;

von

Bouillon-Lagrange und A. Vogel
zu Paris *).

(Vorgelesen von letzterm im National-Institut den 26. Januar 1807.)

Werfen wir einen Blick auf die Pflanzen, so bemerken wir, daß nur einige unter ihnen sind, die nicht irgend eine Spur von freier Säure besitzen sollten. Fast alle süße Früchte werden nach und nach sauer, und oft bis auf den Grad, daß sie selbst nach der Reife einen empfindlich sauren Geschmack besitzen. Die Chemiker wurden hiedurch veranlaßt, die verschiednen Säuren, welche oft vereinigt in derselben Pflanze enthalten waren, von einander zu trennen, ihre chemische Kennzeichen auszumitteln und ihre zahlreichen Gattungen zu classificiren.

Vor noch nicht langer Zeit haben die Herren Fourcroy und Vauquelin erwiesen, daß die brenzlichen Säuren ihre Eigenthümlichkeit einer Verbindung von mehreren Substanzen zu verdanken haben, daher sie aufhörten, ihren Rang zu behaupten; so wie späterhin durch die Bemühungen andrer Chemiker die Zoonische- und Milchsäure dasselbe Schicksal erlitten.

Diese Thatsachen haben uns veranlaßt, die Bildung, die Bereitungsart und die Eigenschaften der Pflanzensäure mit Genauigkeit zu untersuchen, und es ist jetzt wohl keinem Zweifel mehr unterworfen, daß durch Versuche in

*) Im Manuscript mitgetheilt. Vergl. eine vorläufige Nachricht in diesem Journale Bd. 2. S. 173. G.

dieser Hinsicht, (welche zugleich ein Licht über die Pflanzen-Physiologie verbreiten könnten,) es gelingen würde, die große Menge der vegetabilischen Säuren auf eine kleinere Zahl zurückzubringen. — Die Wissenschaft würde hiedurch einfacher werden und folglich fortrücken: dies ist der Zweck, den man beim jetzigen Zustande unsrer Kenntnisse sich vornehmen sollte, um Zweifel und Irrthümer aus dem Wege zu räumen und so Hypothesen in Thatsachen umzuwandeln.

Die von Scheele entdeckte Aepfelsäure war oft der Gegenstand, welcher die Chemiker beschäfftigte, und fast alle haben der Entdeckung des schwedischen Naturforschers gehuldigt. Durch diese allgemeine Bestättigung aller Chemiker hat sich die Aepfelsäure eine so ausgebreitete Autorität erworben, daß in unseren Zeiten wohl Niemand mehr an ihrer Eigenthümlichkeit zweifelte *).

Es ist bekannt, daß Scheele, wie er die Stachelbeeren behandelte, um ihren Saft mit der Zitronensäure zu vergleichen, die eigenthümliche Säure entdeckte, welche der Gegenstand dieser Abhandlung ist **). Obgleich die Aepfelsäure sich in einer großen Anzahl von Früchten befindet, so scheint sie doch am häufigsten in den Aepfeln enthalten zu seyn. Scheele hat sie auch aus Zucker mit Salpetersäure gebildet, und er ist der erste, welcher fade, nicht saure, Substanzen in Aepfelsäure verwandelte.

---

*) Der berühmte Hermbstädt ist vielleicht der einzige, welcher sich von ihrer Eigenthümlichkeit nicht sogleich überzeugen konnte; er hielt sie anfangs für eine Modification von Weinstein- und Essigsäure, hernach für oxigenirte Kleesäure (m. s. Journal de Physique de Rozier, tom. 32.) B. L. u. V.

S. Hermbstädt's physikalisch-chem. Versuche und Beobachtungen, Th. 1. S. 304 fg. G.

**) Hermbstädt's Samml. von Scheele's Schriften, Bd. 2. S. 373 fg. G.

Wir haben uns die Säure auf eine und die andere Art ganz nach Scheele's Vorschrift in großer Menge verschafft und sie alsdann mit vieler Sorgfalt einer nähern Prüfung unterworfen.

Untersuchung der Aepfelsäure aus Zucker.

Aus einer großen Retorte wurden 1½ Theil Zucker mit 4 Theilen concentrirter Salpetersäure (welche zuvor mit doppelt so viel Wasser verdünnt worden) nach und nach destillirt *).

Obgleich der Rückstand nur wenig Kleesäure enthielt, so ließen wir ihn doch mit frischem, durch Wasser gelöschten, Kalk so lange kochen, bis die Flüßigkeit keine Spur von freier Säure mehr zeigte.

Während des Siedens entwickelte sich ein empfindlich starker Geruch nach Ammonium.

Ohnerachtet der angewandten Menge Kalk konnten wir es nicht dahin bringen, daß die Flüßigkeit von Kalkwasser getrübt wurde, obgleich sie völlig gesättigt war und keine Kleesäure enthielt. Der entstehende Niederschlag glich indessen keineswegs dem kleesauren Kalk: er war flockig, braun und in vielem Wasser auflöslich. Die mit Kalk behandelte, filtrirte Flüßigkeit wurde nun durch essigsaures Blei gefället, das niedergeschlagene äpfelsaure Blei, nachdem es ausgewaschen und getrocknet worden, wurde mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, so lange, bis die Flüßigkeit weder Blei noch Schwefelsäure enthielt.

Die so gewonnene Aepfelsäure destillirten wir mit der größten Behutsamkeit aus einer Retorte bis zur Honigdicke: es ging eine weiße durchsichtige Flüßigkeit über, welche die Lackmustinctur röthete, aber vom essigsauren Blei nicht getrübt wurde. Sie wurde mit Barytwasser

---

*) Dies ist wohl nicht nach Scheele's Vorschrift, der gleiche Theile verdünnter Säure und Zucker angiebt. G.

gesättigt und langsam bis zur Trockne abgeraucht*). Das Product wurde mit sehr verdünnter Phosphorsäure aus einer Retorte destillirt, da dann eine farbenlose Flüßigkeit in die Retorte überging, welche alle Eigenschaften der Essigsäure und auch ihren eigenthümlichen Geruch besaß.

Wir haben einen Theil Aepfelsäure einige Zeit an freier Luft kochen lassen: sie trübte sich nach dem Erkalten und füllte sich mit einer schwarzen, nicht sauren, Substanz an, welche alle Kennzeichen des unauflöslichen Extractivstoffs oder des oxygenirten Extracts besaß.

Untersuchung der Aepfelsäure aus Aepfeln.

Der frisch ausgepreßte und filtrirte Aepfelsaft wird von allen alkalischen Grundlagen dunkel gefärbt; wir sättigten ihn mit kohlensaurem Kali und fälleten ihn durch essigsaures Blei. Die aus diesem Niederschlage auf die gewöhnliche Art erhaltene Aepfelsäure wurde aus dem Sandbade destillirt, da dann eine ungefärbte Flüßigkeit überging, welche alle Eigenschaften des destillirten Essigs besaß. Der in der Retorte befindliche Rückstand wurde mit Baryt gesättigt, filtrirt, abgeraucht und mit verdünnter Phosphorsäure destillirt, worauf ebenfalls schwache Essigsäure in die Vorlage überging.

Um jeden Irrthum und Zweifel zu vermeiden, wiederholten wir diese Versuche, statt mit essigsaurem Blei, mit salpetersaurem; die Resultate waren aber ganz dieselben, so wohl der Rückstand als das Product der Destillation durch Baryt gesättigt, lieferten essigsauren Baryt.

---

*) Das Barytwasser ist weit geschickter zu Versuchen dieser Art, als das Kali und das Natron: es scheidet den Extractivstoff ab, und letzterer bildet mit ihn eine auflösliche dreifache Verbindung.

Durch ein langes und anhaltendes Kochen mit Alaunerde, Kohlen, und frischen noch feuchten Zinnoxyd wurde die Aepfelsäure gänzlich zersetzt. Nach der Behandlung mit Kohle, verlor sie völlig ihre braune Farbe und ihre Säure, dessen ohngeachtet fällete die weiße Flüßigkeit das essigsaure Blei wie zuvor, weshalb wir uns zu schließen berechtigt hatten, daß nicht die Säure, sondern vielmehr eine andre Substanz, die Ursache sey, wodurch das Blei niedergeschlagen wird.

Untersuchung einiger Säfte.

Der frisch ausgepreßte Kreuzbeerensaft (succus spinae cervinae, Rhamni catharctici) wurde, so wie der Aepfelsaft, einer Destillation unterworfen; beide lieferten in die Vorlage eine schwache verdünnte Essigsäure. Der filtrirte Saft vom großen Hauslauch (Sempervivum tectorum) verhielt sich unter diesen Umständen auf dieselbe Art; wir bemerkten indessen, daß er im Herbst weit weniger Essigsäure enthielt wie im Sommer. Während dem Kochen wird der weiße Saft roth und füllt sich mit weißen Flocken an, welche nach dem Erkalten wieder verschwinden.

Wir würden noch eine Menge von Thatsachen anführen können, wenn es nöthig wäre, näher und triftiger zu beweisen, daß die Essigsäure in vielen sauren Pflanzensäften völlig gebildet und frei vorhanden ist, so wie sie sich in verschiedenen Baumsäften, im Papayasaft, und in den pharmaceutischen Extracten nach Vauquelin und Deyeux befindet.

Es blieb uns übrig, den Stoff aufzufinden, womit sie in den Pflanzensäften so innig verbunden ist, und welcher sie oft so sehr entstellt, daß es schwer hält, sie zu erkennen und sie aus ihrer Verbindung zu trennen.

Um unsern Zweck zu erreichen, waren wir genöthigt, über die Hefen, und über andre Substanzen, eine Men-

ge von Versuchen anzustellen, die wir hier mit Stillschweigen übergehen, weil wir aus ihnen keine sichere Resultate ziehen und das Princip nicht geradezu isoliren konnten; sie gaben uns indessen Mittel an die Hand, unsre Versuche auf eine ähnliche Art fortzusetzen.

Unter den vegetabilischen Substanzen befindet sich eine beträchtliche Anzahl, welche, in Wasser aufgelöst, das essigsaure Blei niederschlagen; fast alle Säuren besitzen diese Eigenschaft, der Gerbestoff, die fetten ranzigen Oele, die Extracte, mehrere Farbestoffe, wie der aus Safran u. s. w. Diese Menge von Niederschlägen mußte uns natürlich auf dem Gedanken bringen, zu untersuchen, ob ein wesentlicher Unterschied unter ihnen Statt finde, und ob keiner von ihnen dem äpfelsauren Blei ähnlich sey.

Schon weiter oben haben wir bemerkt, daß, wenn man den Aepfelsaft mit Baryt sättigt, sich ein beträchtlicher Niederschlag bilde, welcher von hellbrauner Farbe ist. Um uns diesen Niederschlag in großer Menge zu verschaffen, haben wir folgende Versuche unternommen: wir ließen frischen filtrirten Aepfelsaft mit reinem Baryt, welcher zuvor durch wenig Wasser gelöscht war, aufkochen: es bildete sich alsbald eine dunkel gefärbte braune Masse. Dieser Niederschlag wurde alsdann abgesondert, und so lange mit kochendem Wasser gewaschen, bis dieses weder vom essigsauren Blei, noch von Schwefelsäure weiter getrübt wurde. Nun wurde die zurückgebliebene Masse mit Wasser verdünnt und mit weniger Schwefelsäure zum Kochen gebracht. Die überstehende Flüßigkeit, welche bräunlich war, wurde abgegossen: sie war keineswegs sauer, fällete aber das essigsaure Blei sehr stark. Bis zur Trockne abgeraucht, blieb eine bräunliche Masse zurück, welche in Wasser wieder aufgelöst sich mit alaunten Zeugen verbindet und ihnen eine dauerhafte Farbe mittheilt. Wenn man die Flüßigkeit eine Zeitlang an der Luft kochen läßt, so fällt nach und nach eine schwärzliche

Substanz nieder, welche im Wasser unauflöslich ist, und alle Kennzeichen des oxydirten Extractivstoffs besitzt. Die braune Flüßigkeit, die, wie bemerkt, keine Spur von Säure zeigte, bis zur Honigdicke abgeraucht und in verdünntem destillirten Essig wieder aufgelöst, hatte nun alle Eigenschaften der Aepfelsäure angenommen.

Man kann auch eine der Aepfelsäure ähnliche Säure aus andern Substanzen bereiten: wir haben uns hiezu einiger Extracte bedient, z. B. des Extract. fumariae, boraginis etc. Die Auflösung dieser Extracte in Wasser, welche immer sauer ist, wurde durch salpetersaures Blei gefället. Der gewaschne Niederschlag wurde auf die gewöhnliche Art durch Schwefelsäure zersetzt und die freigewordne Substanz in destillirten Essig aufgelöst. Diese so erhaltene Säure war ein wenig bitter, aber außerdem besaß sie alle Eigenschaften der Aepfelsäure.

Die Aepfelsäure, auf welche Art sie auch gewonnen seyn mag, wird bekanntlich durch Barytwasser neutralisirt, aber der Baryt theilt sich in zwei Theile: ein Theil verbindet sich mit dem Extractivstoff und fällt als eine unauflösliche Substanz zu Boden, der andre Theil verbindet sich mit der Essigsäure und bildet essigsauren Baryt, welcher in der überstehenden Flüßigkeit aufgelöst bleibt.

Man könnte uns vielleicht einwenden, daß die Essigsäure nicht vorher in der Aepfelsäure vorhanden sey, sondern daß sie vielmehr durch die Destillation gebildet würde, wie dies nach Fourcroy und Vauquelin bei einer Destillation des Harns der Fall ist. Wir wollen hier nicht entscheiden, ob die Essigsäure sich wirklich im frischen Harn befindet, wie Thenard es behauptet, oder ob sie durch die Hitze erzeugt wird. Gesetzt auch das letztere, so ist es leicht, sich diese Zersetzung des Harnstoffs oder anderer Substanzen zu erklären, wenn man sich erinnert, daß der Harn die allerzusammengesetzteste Flüßigkeit ist, wovon uns bis jetzt die Natur ein Beispiel dargeboten hat.

Eine so leichte Zersetzbarkeit kann bei der Aepfelsäure keinesweges annehmbar seyn, obgleich sie, mit vielem Wasser verdünnt, gleich vielen andern vegetabilischen Säuren und Salzen nach und nach an der Luft zersetzt wird. Uebrigens, was wäre eine eigenthümliche Säure, die sich durch ein leichtes Aufwallen in Essigsäure verwandelte? — Durch Kochen abgerauchte äpfelsaure Salze wären alsdann nicht denkbar.

Wenn es nicht erlaubt ist, die Destillation anzuwenden, um Essigsäure von andern Substanzen zu trennen, so wären wir geneigt, viele mühsame Arbeiten mancher Chemiker für unvollkommen und für nichtig zu erklären. Die Ameisensäure z. B. würde, wie die Raupensäure, als eigenthümliche Substanzen anzusehen seyn; die Milchsäure müßte ihren alten Rang behaupten; die Säure des Schweißes wäre für uns eine neue noch unbekannte ꝛc., denn in allen dergleichen Fällen hat man sich der Destillation bedient. Außerdem haben wir uns der Phosphorsäure bedient und uns gänzlich der Schwefelsäure enthalten, welche oft mit vegetabilischen Substanzen Essigsäure bildet.

Aus den angeführten Versuchen glauben wir folgende Schlüsse ziehen zu können:

1. daß der Zucker durch Behandlung mit verdünnter Salpetersäure einen besondern Extractivstoff und Essigsäure bilde;

2. daß dieser Extractivstoff sich mit Kalk, Baryt, Alaunerde und mit mehrern Metalloxyden verbindet, und damit in Wasser schwer auflösliche oder völlig unauflösliche Körper bilde;

3. daß er nicht die erdigen Salze, aber eine große Menge metallischer Salze zersetze, vorzüglich die, welche Blei und Zinn zur Basis haben;

4. daß dieser Extractivstoff zuweilen vollkommen weiß angetroffen wird, wie im großen Hauslauchsaft und in einigen Baumsäften;

5. daß verschiedne ausgepreßte Säfte freie Essigsäure und die Substanz im Ueberfluß enthalten;

6. daß alle Flüßigkeiten, welche nicht vom essigsauren Blei gefällt werden, keinen Extractivstoff enthalten, wie die Auflösung des Zuckers, der Gummen, verschiedener Pflanzenschleime u. s. w.;

7. daß die Aepfelsäure, auf welche Art sie auch gewonnen seyn mag, aus Essigsäure und Extractivstoff zusammengesetzt sey.

8. Endlich, daß der Baryt das beste und sicherste Mittel ist, den Extractivstoff aus der Aepfelsäure abzusondern, da dann in der überstehenden Flüßigkeit essigsaurer Baryt zurückbleibt.

3.

Ueber die Galläpfelsäure;

von

Bouillon-Lagrange.

Uebersetzt *) von A. F. Gehlen.

Ich habe die Ehre gehabt, der Klasse das Resultat meiner Versuche über den Gerbestoff zur Beurtheilung vorzulegen **); dieses Mahl unterwerfe ich ihrem Urtheil einige Beobachtungen über die Galläpfelsäure, die ich da-

---

*) Aus den Annales de Chimie, T. LX. (Novbr. 1806.) p. 156—184; in dem bekannten (unvollständig beigebrachten) Historischen abgekürzt.

**) S. N. Allg. Journ. der Chem. Bd. 6. S. 232 fg. G.

mals ankündigte, als den zweiten Theil meiner Abhandlung.

Darstellung der Galläpfelsäure.

1. Scheele's Verfahren. — Die Krystalle, die man dadurch erhält, sind gelblich.

2. Bartholdi's Verfahren: Der Rückstand eines zur Trockne abgedampften spirituösen Auszugs von Galläpfeln wurde in destillirtem Wasser aufgelöst und der Auflösung so viel Schwefelsäure zugesetzt, daß sie merklich vorschmeckte; nach einigen Stunden schlägt sich der Extractivstoff nieder. Die überstehende Flüßigkeit soll, nachdem sie durch Baryt von der Schwefelsäure befreiet worden, reine Galläpfelsäure geben. — Ich habe dieses Resultat nicht erhalten können. Es ist im Allgemeinen sehr schwer, den Augenblick zu treffen, da alle Schwefelsäure durch den Baryt entfernt ist, indem derselbe sich auch mit der Galläpfelsäure verbindet. Nach dem Verdunsten der Flüßigkeit bleibt eine herbe Substanz zurück, die noch viel Gerbestoff enthält und nicht fähig ist, zu krystallisiren.

3. Deyeux's Verfahren vermittelst der Sublimation, wodurch man sie in blättrigen, glänzenden, silberweißen Krystallen erhält.

4. Richter's Verfahren. — Die auf diese Weise bereitete Säure hat nach der Reinigung eine strohgelbe Farbe. Ich bemühte mich vergebens, sie zu dem vom Verfasser angegebenen Grade von Reinheit zu bringen, und fand, daß wenn man das Abdampfen, Trocknen und die nachherige Behandlung mit Alkohol wiederholte, jedes Mahl eine gewisse Menge Säure zersetzt wurde, so, daß die spirituöse Auflösung, anstatt heller zu werden, brauner wurde *). Es giebt also einen Punkt, auf wel-

*) Richter erhielt sie jedoch vollkommen weiß; der Verfasser scheint Richter's Angabe nicht verstanden zu haben, da er von

chem man stehen bleiben muß, wenn man die ganze Menge der Säure, und ihre Eigenschaften, conserviren will.

Scheele's, Deyeux's und Richter's Verfahren hat mir vortheilhafte Erfolge gegeben; sie unterscheiden sich aber in Hinsicht der Reinheit der Säure. Die erstere behält, wie Berthollet bemerkt hat, viel Gerbestoff zurück; die zweite ist vollkommen weiß; die dritte enthält auch noch Gerbestoff.

Hr. Berthollet hat mehrere Mittel versucht, um die auf Scheele's Art erhaltene Säure zu reinigen. Am besten gelang es ihm mit Zinnoxyd *). Bei der Wiederholung erhielt ich folgende Resultate:

Das durch ein Alkali aus salzsaurem Zinn gefällete und mit heißem Wasser sorgfältig ausgewaschene Oxyd wurde nachher nochmals mit frischem Wasser eine Zeitlang gekocht und darauf Galläpfelsäure damit behandelt. Das Gemenge wurde bis zur Syrupsdicke verdampft, und dann mit destillirtem Wasser verdünnt: die abfiltrirte Flüßigkeit war klar, hell, ohne Geruch und Geschmack; bis zur Trockne abgedampft ließ sie gar keinen Rückstand. Diese Abweichung von Hrn. Berthollets Resultaten ließ mich einen Irrthum auf meiner Seite befürchten, und ich wiederholte deshalb den Versuch mit aller möglichen Aufmerksamkeit.

Es wurden 61 Grammen unregelmäßig krystallisirte und noch sehr braun gefärbte Galläpfelsäure in 5 Hectogrammen siedendem Wasser aufgelöst, und, nachdem etwas von der Auflösung zur nachherigen Vergleichung ab-

---

mehrmahliger Behandlung mit Alkohol spricht, wogegen R. bloß die Säure damit auszog, und nachher, nach Abziehung des Alkohols, die Auflösung derselben in Wasser krystallisiren ließ. S. Ueber die neuern Gegenstände der Chymie, 11tes St. S. 70 fg. G.

*) Neues allg. Journ. d. Chemie, Bd. 6. S. 226.

genommen worden, das Uebrige mit 61 Grm. gut ausgewaschenem, noch feuchten Zinnoxyde behandelt; die Flüßigkeit wurde bis ungefähr zur Hälfte verdampft, und dann so viel Wasser zugesetzt, daß sie wieder das vorige Gewicht hatte. Bei der Vergleichung mit jener Probe zeigte sie sich nun viel heller an Farbe; es war wenig Unterschied im Grade der Sauerheit zu bemerken; sie fällete noch die Leimauflösung: der Niederschlag darin war gelb und flockig, während der von der ungereinigten Flüßigkeit bewirkte braun, schwer und viel reichlicher war, und selbst zu einer Masse zusammenging. Man sieht, daß die Säure noch nicht zersetzt war: ich konnte aber nicht, gleich Hrn. Berthollet, so weiße und reine Krystalle erhalten, als man durch Sublimation erhält.

Um zu sehen, ob eine neue Menge Zinnoxyd dieser Säure den Gerbestoff gänzlich entziehen würde, that ich dessen noch 30 Grm. hinzu, und verdampfte die Flüßigkeit bis auf ungefähr 100 Grm. Sie lief nun klar und ungefärbt ab, und fällete weder schwefelsaures Eisen, noch Leimauflösung. Ich konnte durch Abdunsten keine Galläpfelsäure erhalten. Dieser Versuch beweist, daß der Gerbestoff der Galläpfelsäure sehr schwer gänzlich zu entziehen ist, und daß letztere, wenn man die Wirkung des Zinnoxydes weiter treibt, zersetzt werde. Ohne Zweifel wird Herr Proust so verfahren seyn, welcher (Annales de Chimie, T. 42. [vergl. N. allgem. Journ. der Chem. Bd. 6. S. 226]) anführt, durch Behandlung der Galläpfelsäure mit Zinnoxyd eine eben solche Flüßigkeit erhalten zu haben, als ich eben bemerkt habe.

Herr Bartholdi behauptet, daß alle Substanzen, die der Galläpfelsäure Sauerstoff abtreten, ihre Farbe dunkler machen; daß in diesen Fällen die Säure selbst, indem sie, wie durch eine schwache Verbrennung, Kohlenstoff ausscheidet, Farbetheile bilde.

Um dies darzuthun, ließ er rothes Quecksilberoxyd ½ Stunde mit einer Auflösung von Galläpfelsäure sieden, die eine schwärzliche Farbe annahm. In dem Rückstande fand er laufendes Quecksilber, mit einem kohligen Pulver gemengt; die Flüßigkeit sättigte er darauf mit kohlensaurem Kali und Natron. Diese Salze gaben ihm mit schwefelsaurem Eisen keinen Niederschlag.

Dasselbe Resultat erhielt er mit Manganesoxyd.

Andere Versuche machten ihn glauben, daß Substanzen, die der Galläpfelsäure Sauerstoff entziehen, ihr auch die Farbe nehmen. Ich machte, sagt er, eine Auflösung von Galläpfelsäure so farbelos wie Wasser, indem ich sie einige Zeit mit dem doppelten Gewicht der Säure, sehr reiner, fein gepülverter Kohle sieden ließ; sie behielt ihre Farbelosigkeit so lange, als sie vor dem Zutritt der Luft geschützt wurde, und fällete das Eisen mit schwarzer Farbe.

Hr. Bartholdi meint, daß man auf diese Weise würde dahin gelangen können, die zusammenziehende Eigenschaft zu zerstören. Ich bin nicht der Meinung, daß seine Mittel anwendbar sind. Da er indessen unterlassen hat, die Producte seiner Operationen zu untersuchen, so hielt ich es für nöthig, die Versuche zu wiederholen und die Natur der darin entstandenen Producte zu prüfen. Ich goß deshalb eine Auflösung von Galläpfelsäure über rothes Quecksilberoxyd; es wurde sogleich braun und allmählig schwarz; die Flüßigkeit nahm auch eine dunkelbraune Farbe an. In diesem Zustande war sie noch sauer, färbte schwefelsaure Eisenauflösung blau und fällete den Leim, enthielt aber kein Quecksilber. Als sie nun mit einer frischen Menge Quecksilberoxyd gekocht wurde, so wurde sie ungefärbt, und enthielt nun weder Gerbestoff, noch Galläpfelsäure.

Ein Theil des Quecksilberoxydes war reducirt, ein anderer mit concreter Phosphorsäure (acide phosphori-

que concret — Galläpfelsäure?) gemischt; es sublimirte sich aber nichts in der Wärme.

Bedient man sich statt des Quecksilberoxydes gereinigter Kohle, so verliert die Auflösung der Galläpfelsäure fast ganz Farbe und Geschmack: die filtrirte Flüßigkeit wird grün und fället die Leimauflösung nicht, giebt aber mit der Auflösung des schwefelsauren Eisens eine violettbläuliche Farbe. Durch nochmahliges Sieden mit Kohle wird die Flüßigkeit ungefärbt, und bewirkt nun in den gedachten Reagentien gar keine Veränderung mehr. Nach dem Verdunsten zur Trockne hinterläßt sie in der Schale eine braune Substanz, die essigsaures Blei mit schmutzig grauer Farbe, salpetersaures Quecksilber und salzsaures Zinn mit gelber fällete, also als extractartig angesehen werden kann.

Diese Erfahrungen zeigen, daß zur Reinigung der Galläpfelsäure kein anderes Verfahren existirt, als die Sublimation, wenigstens, wenn nicht etwa das Verhältniß des Zinnoxydes, das Hr. Berthollet angewandt, aber nicht angegeben hat, einen großen Einfluß auf das Resultat hat. Die Reinigungsmethode durch Sublimation kann indessen nicht angewandt werden, wenn man die Absicht hat, der Galläpfelsäure alle ihre Eigenschaften zu erhalten. Wir werden gleich den Beweis davon sehen.

Vergleichung der krystallisirten und sublimirten Galläpfelsäure.

Krystallisirte Säure nach Scheele.

Die Auflösung in Wasser hat eine schwach citrongelbe Farbe; bei Berührung der Luft wird sie dunkler; sie röthet die Lackmustinctur; Kalkwasser bringt darin eine blaue Farbe hervor, die durch ein Uebermaß in Pfirsichblütroth übergeht, und, so man einige Tropfen Salpetersäure zusetzt, rosenroth wird. Dieselben Erscheinungen erfolgen mit Baryt.

Mit

Mit kohlensaurem Natron nimmt diese Auflösung eine mehr oder weniger grünliche Farbe an; durch kohlensaures Ammonium wird sie nicht verändert. Durch kaustisches Kali wird sie dunkelbraun; durch kaustisches Ammonium röthlich braun.

Mit grünem schwefelsauren Eisen erhält man eine violett-blaue Farbe, die bei dieser schwefelsauern Verbindung bleibend ist; durch ein Uebermaß wird sie nicht verändert. Mit salpetersaurem Quecksilber erhält man einen gelben Niederschlag; beim essigsauren Blei und salzsauren Zinn ist er weiß.

Die oxydirte Salzsäure zeigt mit dieser Auflösung gar keine Erscheinung. — Der Leim wird dadurch reichlich niedergeschlagen.

Dieselben Versuche wurden mit der nach Richter's Verfahren bereiteten Säure angestellt; die Resultate waren dieselben, bloß daß die Leimauflösung einen nicht sehr beträchtlichen Niederschlag gab *).

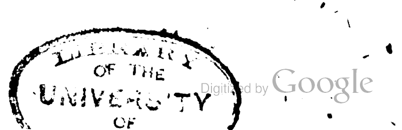
Sublimirte Säure nach Deyeux's Bereitungsart.

Die Auflösung dieser Säure in warmem Wasser entwickelt einen aromatischen Geruch, und auf der Oberfläche zeigt sich ein schwaches Oelhäutchen.

Der Luft ausgesetzt wird diese Auflösung braun; Lackmustinctur wird davon schwach geröthet; das Kalkwasser giebt ihr eine Weinhefenfarbe, die durch ein Uebermaß fahlgelb wird; mit Baryt erhält man die letztere Schattirung, und die Flüßigkeit bedeckt sich augenblicklich mit einem Oelhäutchen.

Kohlensaures Ammonium bewirkt darin keine Veränderung; kohlensaures Natron giebt ihr eine fahle Far-

*) Demnach war diese Säure von der Richter'schen verschieden, welche neutrale Eisenauflösungen nur dann fällete, wenn sie durch Basen neutralisirt oder Gerbestoff darin aufgelöst worden. S. die angeführte Stelle. G.



be. Kaustisches Kali bräunt sie sehr; kaustisches Ammonium weniger.

Thut man zu dieser sauren Flüßigkeit einige Tropfen Eisenvitriolauflösung, so erhält man eine blaue Farbe, die bald in das Violblaue übergeht, sehr oft auch erhält man statt Blau ein Dunkelgrün, was ohne Zweifel von besondern Umständen abhängt. Ich glaube, daß man diese Erscheinung dem Oxydationszustande des Eisens zuschreiben dürfte, denn mit dem höchstoxydirten salzsauren Eisen erhält man stets eine grüne Farbe. Bei den beiden andern Säuren ist dieser Erfolg weniger merklich; der in der Kälte bereitete Galläpfelaufguß behält stets seine schöne blaue Farbe.

Mit salpetersaurem Quecksilber ist der Niederschlag schwärzlich; mit dem essigsauren Blei fahl und sehr unbedeutend. Das schwefelsaure Zink und Kupfer und das salzsaure Zinn zeigen gar keine Veränderung.

Die oxydirte Salzsäure färbt die Auflösung dieser Säure braun; ein Uebermaß davon entfärbt die Flüßigkeit.

Bei Vergleichung dieser Erscheinungen wird man die Verschiedenheiten, die zwischen ihnen Statt finden, leicht wahrnehmen.

Die sublimirte Säure ist weniger sauer; sie zersetzt sich an der Luft; sie hat keine Wirkung auf den Baryt (?), das kohlensaure Ammonium, das salzsaure Zinn. Der Niederschlag mit dem salpetersauren Quecksilber ist schwärzlich, statt gelb; der mit dem essigsauren Blei fahl und geringe, statt weiß und reichlich zu seyn. Die oxydirte Salzsäure bräunt die Auflösung der sublimirten Säure, wogegen die der krystallisirten davon nicht verändert wird. Die Farbe endlich, welche erstere mit dem schwefelsauren Eisen giebt, ist nicht bleibend, und sie fället nicht die Leimauflösung.

Wenn es aber leicht ist, die unterscheidenden Charactere dieser Säuren aufzufinden, so ist es nicht so leicht, den Grund ihrer Verschiedenheit anzugeben. Hr. Berthollet hat richtig eingesehen, daß die Scheele'sche ungereinigte Säure viel Gerbestoff enthalte, und daß die mit Zinnoxyd gereinigte die Leimauflösung nicht mehr fälle. Was die Richter'sche betrifft, so habe ich schon oben ihre Aehnlichkeit mit der eben genannten angeführt.

Von der sublimirten Säure scheinen mir indessen jene beide auch noch dadurch abzuweichen, daß erstere eine kleine Menge flüchtiges Oel, im Zustande der Verbindung, enthält, welches durch die Hitze eine Beschaffenheit angenommen hat, die es den harzartigen Oelen nähert. Letzteres findet man leicht, wenn man von dieser sublimirten Säure in Aether oder Alkohol auflöst, und die Flüßigkeit durch Reiben auf der Haut verdunsten läßt, da man dann ein ähnliches Verhalten findet, als bei einem in Alkohol aufgelösten Harze.

Man wird also, wie man urtheilen kann, nicht ohne einige Schwierigkeit zur völligen Kenntniß der Natur der Galläpfelsäure gelangen. Ist dieselbe ganz gebildet in den Galläpfeln vorhanden? darf man sie als eine eigenthümliche Säure ansehen, oder ist sie nicht vielmehr das Resultat der Verbindung einer vegetabilischen Säure mit dem Gerbestoff, dem Extractivstoff oder andern in den Galläpfeln vorhandenen Substanzen? Dies sind Fragen, die wir noch aufzulösen haben. Ich habe mich bemüht, durch eine Reihe von Versuchen den bekannten Thatsachen noch einige neue hinzuzufügen; und wenn diese uns auch noch keine vollständige Auflösung gewähren, so wird man, denke ich, darin wenigstens einige neue Resultate finden, die dazu dienen können werden, die Natur und die Eigenschaften der Galläpfelsäure genau kennen zu lehren.

Untersuchung der Wirkung der Wärme und des Wassers auf die Galläpfel.

Wirkung der Wärme.

Da Hr. Deyeux besonders alle Producte der Destillation der Galläpfel aus freiem Feuer untersucht hat, so will ich mich hier nur mit der auf diesem Wege erhaltenen sauren Flüßigkeit beschäfftigen.

Die Operation wurde nach der Angabe des genannten Chemikers ausgeführt: die Flüßigkeit in dem Recipienten war aromatisch, etwas milchig, sehr sauer, fällete die Leimauflösung nicht, und gab mit dem schwefelsauren Eisen ein Violblau, das in schmutziges Grün übergeht. Kalk und Baryt gaben eine Pfirsichblütfarbe; salpetersaures Quecksilber bildete einen schwärzlichen Niederschlag, der beim essigsauren Blei und salzsauren Zinn weiß war.

Ich sättigte die saure Flüßigkeit mit Kali: durch Abdampfen wurde eine braune empyreumatische Substanz erhalten, die auf Zusatz von Schwefelsäure einen stechenden Geruch, dem der Essigsäure ähnlich, entwickelte.

Wirkung des Wassers.

Ich schüttelte fein gepülverte Galläpfel vier Minuten lang mit kaltem Wasser: die Flüßigkeit hatte nach dem Filtriren eine goldgelbe Farbe. Ein Theil davon wurde aus einer Retorte im Sandbade destillirt; der andere mit kohlensaurem Natron gesättigt.

Das Product der Destillation bestand in einer klaren, ungefärbten, schwach sauren Flüßigkeit, die weder schwefelsaures Eisen, noch Leimauflösung fällete.

Die mit dem Natron gesättigte Flüßigkeit wurde bis zur Trockne abgedampft, nachher in Wasser aufgelöst, bis zu einem geringen Uebermaße mit Schwefelsäure versetzt und aus einer Retorte destillirt. Die Producte wur-

den periodenweise abgenommen und untersucht: es ging eine geruch- und geschmacklose Flüßigkeit über; bald darauf wurde die Flüßigkeit sauer, ohne aber weder Galläpfelsäure noch Schwefelsäure zu enthalten.

Ich stellte einen ähnlichen Versuch mit siedendem Wasser, statt mit kaltem, an: die Flüßigkeit blieb immer trübe, obgleich sie filtrirt wurde. Auf die vorige Art der Destillation ausgesezt und mit Natron verbunden gab sie dieselben Resultate.

Diese Versuche gaben mir die Gegenwart einer freien Säure in den Galläpfeln zu erkennen, nebst der Möglichkeit, sie durch die Destillation absondern zu können.

Demnach destillirte ich aus einer gewöhnlichen Blase 1 Kilogr. gröblich zerstoßene Galläpfel mit 2 Kilogr. Wasser. Das Destillat war, wie Deyeux beobachtet hat, etwas milchig, aromatisch, und sezte beim Ruhigstehen einige Flocken ab. Sobald als $\frac{2}{3}$ der Flüßigkeit übergegangen waren, wechselte ich die Vorlage, und fuhr fort zu destilliren, bis sie Farbe annahm.

Das erste Destillat war sauer, röthete die Lackmustinctur, hatte aber gar keine Wirkung auf Kalk- und Barytwasser, salpetersaures Quecksilber, essigsaures Blei, schwefelsaures Eisen und Leimauflösung. — Das zweite war trübe, gefärbt, etwas empyreumatisch; die Sauerheit desselben war merklicher; es fällete die vorerwähnten Metallauflösungen, aber nicht die Leimauflösung.

Diese beide Flüßigkeiten wurden mit Kali gesättigt. Die erstere bildete ein blättriges Salz, das mit Schwefelsäure einen Geruch nach Essigsäure gab. Ein Theil davon wurde in Wasser aufgelöst, und, nachdem das überschüssige Kali mit Salpetersäure genau gesättigt worden, salpetersaures Quecksilberoxydul zugesezt, das einen Niederschlag mit allen Kennzeichen des essigsauren Quecksilbers bildete. Zu noch größerer Ueberzeugung machte ich

einen Gegenversuch mit neutralem essigsauren Kali, und erhielt dieselben Resultate.

Bei Sättigung der zweiten Flüßigkeit mit Kali wurde sie sehr braun; es entstand auf der Oberfläche ein schwaches Häutchen, das während des Verdunstens stärker wurde. Der salzige Rückstand war sehr gefärbt und brenzlich; auf die vorige Art geprüft beobachtete man gleiche Erscheinungen.

Diese Versuche lassen keinen Zweifel über die Gegenwart der Essigsäure in den Galläpfeln zurück; sie beweisen, daß man dieselbe vermittelst der Destillation mit Wasser daraus erhalten könne, und daß die Hitze, wenn sie später stärker auf dieselbe wirkt, ihre Verbindung mit einer kleinen Menge brenzlichen Oels, und vielleicht mit etwas Gerbestoff, erleichtere, welcher letztere jedoch durch Leimauflösung nicht wahrgenommen werden kann; da aber diese Flüßigkeit auf Eisenvitriolauflösung eben so wirkt, wie die sublimirte Galläpfelsäure, so muß man in ihrer beiderseitigen Mischung eine gewisse Aehnlichkeit annehmen *), mit dem Unterschiede nur, daß letztere, statt des brenzlichen Oels, ein besonderes aromatisches enthält.

Man kann letzteres Oel finden, wenn man die Säure in sehr reinem Schwefeläther auflöst und darauf etwas Wasser zusetzt, worauf man auf der Oberfläche des Aethers einige Tropfen Oel schwimmen sieht, die beim Umschütteln verschwinden.

Setzt man statt Wasser concentrirte Kalilauge zu, so scheidet sich eine weiße milchige Substanz ab, die nachher

*) ? Die Galläpfel hatten sich doch in der letzten Periode der Destillation zum Theil in denselben Umständen befunden, wie bei Sublimation der Säure nach Deyeux: die Flüßigkeit konnte also etwas jener sublimirten Säure aufnehmen. G.

viel Wasser zu ihrer Auflösung erfordert; die Flüßigkeit bleibt aber immer trübe.

Diese ätherische Tinctur giebt mit schwefelsaurem Eisen eine schöne blaue Farbe. An freier Luft verdunstet läßt sie eine glänzende, sehr saure Substanz zurück, die sich in Schuppen ablöst und das Ansehen eines Firnisses hat.

Dieselben Erscheinungen finden Statt, wenn man Galläpfel mit Aether digeriren läßt; allein die ausgezogene Substanz enthält auch noch Gerbestoff.

Untersuchung einiger alkalischen und erdigen galläpfelsauren Verbindungen.

Obwohl es bewiesen scheint, daß die Essigsäure ganz gebildet in den Galläpfeln vorhanden ist, so kann man doch die Prüfungen nicht zu sehr vervielfältigen, um ihre Gegenwart festzustellen und zu beweisen, daß diese Säure in Verbindung mit andern Substanzen die Galläpfelsäure bilde.

Ich verband deshalb die Säure mit Kalk, Baryt, Kali und Natron. Diese neutralen Verbindungen gaben mit Eisenvitriolauflösung eine violetrothe Farbe und fällеten kaum die Leimauflösung, wogegen die angewandte Säure darin einen sehr reichlichen Niederschlag bewirkte. Ich goß auf diese eingetrocknete Verbindungen sehr schwache Schwefelsäure und destillirte sie bei gelinder Wärme, wodurch ich stets Essigsäure erhielt.

In den Retorten war eine sehr dunkelbraune Substanz übrig. Ich ließ die der Krystallisation fähigen Salze krystallisiren, und erhielt schwefelsaure Verbindungen. Die darüber befindliche Mutterlauge hatte die Eigenschaft, die Auflösung des schwefelsauren Eisens schwach zu bräunen; aber dies beweist nichts für die Gegenwart von Galläpfelsäure, denn schon die schwarze Farbe der Mutterlauge war hinreichend, um jene Farbe zu bewirken.

Behandelt man eine der galläpfelsauren Verbindungen, z. B. das galläpfelsaure Natron, mit Kohle, so kann man den Gerbestoff gänzlich zerstören, so, daß die Auflösung die Leimauflösung nicht mehr fället, und, wenn man das Sieden mehrmahls mit frischer Kohle wiederholt, auch auf das schwefelsaure Eisen keine Wirkung mehr zeigt. Dampft man sodann die Flüßigkeit bis zur Trockne ab und destillirt sie mit schwacher Schwefelsäure, so erhält man noch Essigsäure.

Ich will mich nicht weiter bei der Möglichkeit aufhalten, durch Zersetzung der Galläpfelsäure Essigsäure zu erhalten. Ich könnte noch mehrere Erfahrungen zur Unterstützung der vorhergehenden anführen; aber diese kleinlichen Auseinandersetzungen würden den dargelegten Thatsachen nichts weiter hinzufügen.

Ich will mit einer Erfahrung schließen, die mir wichtig geschienen hat. Es kam darauf an, die Natur der elastischen Flüßigkeiten auszumitteln, die bei der vollständigen Zersetzung der Galläpfelsäure durch Hitze erhalten werden. Hr. Deyeux gab an, Sauerstoffgas und Kohle erhalten zu haben; Hr. Berthollet erhielt bei der Wiederholung kein Sauerstoffgas, sondern beständig Kohlensäure.

Diese Resultate, die man sonst noch aus keiner vegetabilischen Substanz erhalten hat, mußten nothwendig die Aufmerksamkeit der Chemiker erregen. Man kann sich wirklich schwer enthalten, auch den Wasserstoff in der Mischung der Galläpfelsäure anzunehmen, und Hr. Fourcroy hat in dieser Hinsicht seine Zweifel im Syst. des Conn. chim. geäußert; durch Versuche ist indessen die Sache noch nicht entschieden.

Ich erhitzte demnach in einer Retorte Galläpfelsäure. Das Feuer wurde gradweise verstärkt, bis die Retorte roth glühete, während dessen mehrere Glocken mit Gas erhalten wurden. Die erste enthielt bloß atmosphärische

Luft; die andere kohlensaures Gas: wenigstens hatte das Gas alle Eigenschaften desselben. Die Erscheinungen aber, die während der Zersetzung der Galläpfelsäure sich zeigten, ließen mich vermuthen, daß das Wasserstoffgas nur in sehr geringer Menge in dem erhaltenen Gas vorhanden seyn könne, wenn überhaupt bei jener Zersetzung sich welches entwickelt hätte. Ich begnügte mich demnach nicht an der Probe mit Kalkwasser und dem Verlöschen der Kerze: da ich gefunden hatte, daß man Wasserstoffgas nicht entzünden könne, wenn ihm das kohlensaure Gas in großem Verhältniß zugemischt ist, und diese Säure auch viel zu schnell auf die Flamme der Kerze wirkt, so brachte ich unter die letzte Glocke etwas kaustisches Kali und schüttelte, um die Kohlensäure zu absorbiren. Als ich hierauf in das übrig gebliebene Gas eine Kerze brachte, brannte es mit Flamme und überzeugte mich dadurch von der Gegenwart des Kohlenwasserstoffgas.

Die Galläpfelsäure ist also, wie die übrigen Pflanzensäuren aus Sauerstoff, Wasserstoff und Kohlenstoff zusammengesetzt. Daß man vom Wasserstoff nur eine so kleine Menge erhält, rührt davon her, daß sich bei der Zersetzung der Säure Wasser bildet, daher nur erst, wenn nur noch so viel Sauerstoff übrig ist, um auf die Kohle zu wirken, Wasserstoffgas übergeht.

Ich habe mich zu zeigen bemüht, daß die Galläpfelsäure bloß eine zusammengesetzte Säure sey. Die Bildung derselben durch Scheele's Verfahren scheint mir diese Verbindung zu begünstigen; denn, vergleicht man die Menge von Säure, die man aus dem der Luft ausgesetzten wäßrigen Aufguß erhält, mit der, welche die Sublimation giebt, so wird man es leicht finden, von jener Vermehrung Rechenschaft zu geben. Man kann nicht zweifeln, daß sich in der Flüßigkeit Essigsäure bilde, die durch Einwirkung auf einen Antheil Gerbestoff und Extractivstoff Scheele's Galläpfelsäure bildet. Diese

Verbindung wird aber inniger, und selbst von anderer Beschaffenheit, durch Mitwirkung der Wärme: den Beweis davon erhalten wir, wenn wir die Säure durch Sublimation gewinnen, der Gerbestoff wird dabei nicht nur zerstört, sondern die Säure bleibt mit einem flüchtigen Oele verbunden, welches sich absondert. Vielleicht enthält diese Säure eine kleine Portion sehr innig verbundenen Gerbestoff, wovon sie ohne Zweifel jene Eigenschaft erhält mit Eisenvitriol augenblicklich blau zu werden: man kann aber die Gegenwart desselben nicht darthun. Letztere Säure muß demnach andere Eigenschaften haben, als die Scheele'sche; und wenn man sie mit andern Pflanzensäuren vergleichen dürfte, so wäre es die Benzoesäure, mit welcher sie die größte Aehnlichkeit hätte. Soll man sie auch als eine Modification der Galläpfelsäure betrachten? Ich denke nein. Es ist eben so mit den andern Pflanzensäuren: es ist wahrscheinlich, daß bei ihnen keine Modification Statt finde. Die Essigsäure scheint die einzige Pflanzensäure zu seyn: sie löst eine Menge unmittelbarer Pflanzenbestandtheile auf und hält sie, in sehr abweichenden Verhältnissen mit sich verbunden; und bei den Operationen, welchen man die vegetabilischen Substanzen unterwirft, erleichtert man eine innigere Verbindung; oft selbst vermehrt man die Menge dieser Säure. Mehrere Chemiker haben bereits die Fähigkeit der Essigsäure erkannt, brenzliche Oele und thierische Substanzen aufzulösen und damit vereinigt zu bleiben; es ist ihnen selbst gelungen, diese Arten von Säuren nachzuahmen. Die Ameisensäure, die brenzliche Holz-, Weinstein-, und Schleimsäure wurden von den Hrn. Fourcroy und Vauquelin unter die zusammengesetzten Säuren gereihet; dasselbe geschah mit der Milchsäure, von welcher jene Chemiker, so wie Hr. Thenard und ich zu gleicher Zeit die Mischung angaben; endlich haben wir durch Hrn. Thenard noch den Be-

weis von der Gegenwart dieser Säure im Harn und Schweiß, so wie in der Fett- und der zoonischen Säure erhalten. Ich könnte diesen Beobachtungen (im Fall man nicht überzeugt wäre, daß die Essigsäure sich überall finde) noch hinzufügen, daß sie in den Pflanzen, wie in den thierischen Substanzen vorhanden ist, worin sie sich fast immer im Zustande der Verbindung befindet; und daß sie, wenn einmahl das Gleichgewicht in den Verhältnissen eingetreten ist, Gemischen die Entstehung giebt, die weiterhin unveränderlich sind, und deren Verwandtschaft man nicht aufheben kann, ohne sie auf ihre letzten Bestandtheile, den Sauerstoff, Wasserstoff, Kohlenstoff und Stickstoff, zurückzuführen.

Es folgt demnach aus den in dieser Abhandlung vorgetragenen Thatsachen:

1. Daß Richter's und Scheele's Galläpfelsäure von der durch Sublimation erhaltenen wesentlich verschieden sind, und daß man als Reagens die krystallisirte vorziehen müsse, weil sie eine beständige Farbe mit dem Eisen giebt;

2. daß diese Säure aus Essigsäure, Gerbestoff und Extractivstoff zu bestehen scheine und durch die Krystallisation vom Gerbestoff nicht ganz befreit werden könne;

3. daß die durch Sublimation erhaltene Säure keinen Gerbestoff enthält, wenigstens keinen, der vermittelst des Leims erkannt werden könnte, und daß sie in keinem Fall die krystallisirte Säure ersetzen kann;

4. daß diese sublimirte Säure ebenfalls aus Essigsäure zu bestehen scheint, die mit einem besondern flüchtigen aromatischen Oele verbunden ist;

5. daß man vermittelst Wasser, das man einer ätherischen Galläpfeltinctur, oder einer ätherischen Auflösung der sublimirten Säure zusetzt, eine ölige Substanz absondert;

6. daß noch kein Verfahren bekannt ist, Scheele's Säure gänzlich zu reinigen, d. h., daß man ihr nicht den ganzen Gehalt an Gerbestoff entziehen könne, ohne sie in Essigsäure zurückzuführen, woraus erhellet, daß der Antheil Gerbestoff, den sie zurückhält, nöthig ist, sie zu Galläpfelsäure zu machen, und ihr ihre vorzügliche Eigenschaften für die Färbekunst zu geben;

7. daß das rothe Quecksilberoxyd und das Zinnoxyd, so wie die Kohle diese Säure zersetzen;

8. daß man durch die Destillation der Galläpfel mit Wasser Essigsäure erhalten könne, und daß man vermittelst einer Hitze, die unmittelbarer auf die Galläpfel wirkt, eine innigere Verbindung zwischen der Säure und dem Gerbestoff begünstige;

9. daß die erdigen und alkalischen galläpfelsauren Verbindungen bei ihrer Zersetzung auch Essigsäure geben;

10. endlich, daß die Galläpfelsäure, wie die übrigen vegetabilischen Säuren, aus Sauerstoff, Wasserstoff und Kohlenstoff besteht.

Sind diese Resultate genau, so muß man es für möglich halten, es zur Synthese zu bringen. Einige Versuche gaben mir bereits Hoffnung, daß sie mir gelingen wird. Ich werde die Ehre haben, der Klasse die Fortsetzung dieser Arbeit mitzutheilen, wenn sie ihre Aufmerksamkeit verdienen sollte *).

---

*) Wie man aus dieser Abhandlung und der vorigen über die Aepfelsäure, sieht, kehrt Hr. Bouillon-Lagrange fast gerade auf denselben Weg zurück, der seit etwa 20 Jahren von den Chemikern verlassen worden ist; (man vergl. z. B. die Verhandlungen von Hermbstädt in seinen Physikalisch-chemischen Versuchen und Beobachtungen, Bd. 1. S. 193—250. und an andern Orten; und von Westrumb in seinen Kleinen physikalisch-chemischen Abhandlungen, Band 1. Heft 1. S. 1—76. vergl. mit Bd. 2. Heft 1. S. 357.). Ob er so gute Gründe habe, solches zu thun, als man früher hatte, ihn zu ver-

lassen, daran muß ich sehr zweifeln. Er hat für die von ihm aufgestellte Meinung auch nicht einen Beweis geführt. Alle seine Versuche zeigen nur, daß man in den angegebnen Fällen Spuren (die absoluten und relativen Mengen sind stets anzugeben vergessen) von Essigsäure erhalte; kein einziger aber beweist, daß diese Essigsäure wirklich gebildet vorhanden war. Man vergleiche einmal seine obige Aeußerung, „daß sie (die Essigsäure), wenn einmal das Gleichgewicht in den Verhältnissen eingetreten ist, Gemischen die Entstehung giebt, die weiterhin unveränderlich sind, und deren Verwandtschaft man nicht aufheben kann, ohne sie auf ihre letzten Bestandtheile, den Sauerstoff, Wasserstoff, Kohlenstoff und Stickstoff zurück zu führen" mit seinen Versuchen. Sind diese nicht alle von der Art, daß jene unveränderlichen Gemische wirklich zerlegt wurden? Wie können sie also als Beweise des angenommenen Satzes dienen? Ein Beweis wäre hier allein die wirkliche Darstellung der in Rede stehenden Säuren aus den angeblichen Bestandtheilen mit allen ihren Eigenschaften. Nun will diese Hr. B—L. zwar bei der Aepfelsäure bewirkt haben, und bei der Galläpfelsäure hofft er, daß sie ihm gelingen werde. Was die erstere betrifft, so wird es, nach dem wenigen darüber Angeführten, erlaubt seyn, noch zu zweifeln, daß die Nachahmung der Aepfelsäure besser ausgefallen sey, als die Fourcroy-Vauquelin'sche Nachahmung der brenzlichen Weinsteinsäure aus destillirtem Essig und brenzlichem Weinsteinöl; in Hinsicht der letztern muß man die Versuche abwarten. Nur das darf man verlangen, daß diese so angestellt seyn mögen, daß man sich überzeugen könne, die angewandten Substanzen gehen, wenn das oben erwähnte Gleichgewicht zwischen ihnen eintritt, als solche in die Mischung ein, und es werde dabei nicht das Gleichgewicht der einzelnen Substanzen aufgehoben und ein ganz anderes Massenverhältniß erzeugt, in welchem Falle Hr. B—L. darin wieder keinen Beweis für seine Meinung finden können wird, so wenig, als Jemand behaupten mögte, der Zucker gehe in die Mischung der Kleesäure, oder der Alkohol in die des Salpeteräthers ein. Die pneumatischen Chemiker sollten sich doch mehr des pneumatischen Apparats bedienen, damit ihnen der Geist nicht entwiche, und auf dem Wege der strengen Analyse des ganzen Versuchs fortgehen, auf welchem Lavoisier's Genie zu so großen Entdeckungen gelangte. Wenn sie dieses unterlassen, so machen sie Rückschritte, und zwar um so stärkere, als der Stand der Wissenschaft jetzt der ist, daß diese

Hülfsmittel ohnehin nicht überall ausreichen. — In Hinsicht auf die Versuche mit der Aepfelsäure sind noch besondere Erinnerungen zu machen. Fürs erste dürfte man fragen, durch was für Erfahrungen die Herren B—L. u. V. darauf gekommen sind, daß alle süße Früchte nach und nach sauer werden, da man bis jetzt allgemein die gerade entgegengesetzte Erfahrung gemacht zu haben meint, und selbst analogisch anzunehmen geneigt war, daß auch diejenigen Früchte, die nach der völligen Reife noch sauer sind, z. B. die Berberitzen, Citronen ꝛc., vor derselben doch eine stärkere enthielten, als die im Zustande der Reife darin vorhandene? Dann haben sie zweitens gar nicht auf die eigenthümliche Reaction der ätzenden Basen auf so leicht zersetzbare Substanzen, wie die Aepfelsäure, Rücksicht genommen. Ein auffallendes Beispiel dieser Reaction sieht man an den Veränderungen, die der Honig, nach Lowitz's Beobachtungen (von Crell's Chem. Annal. 1792. Bd. 1. S. 218 fg.), dadurch erleidet. Er neutralisirt dieselben, wie eine Säure, und wenn man ihn nachher wieder abscheidet, so ist er gänzlich verändert und in eine Säure umgewandelt, die mit der Aepfelsäure Uebereinstimmung zeigt. Mögte Hr. B—L. doch sehen, ob, wenn er den Extractivstoff aus der Aepfelsäure wiederum auf gleiche Weise behandelte, wie die Aepfelsäure, er ihn nicht ebenfalls aus Essigsäure und einem +stoff zusammengesetzt finden würde. Mögte er untersuchen, ob auch der kohlensaure Baryt sich in zwei Theile theile, und krystallisirbaren essigsauren Baryt und eine Verbindung von reinem Extractivstoff mit Baryt gebe; ob man mit kohlensaurem Natron krystallisirbares essigsaures Natron und Extractivstoff erhalte; ob seine künstliche Aepfelsäure mit Zink eben solche schöne Krystalle von gleicher Natur gebe, wie Scheele's Aepfelsäure (s. dessen Schriften von Hermbstädt, Bd. 2. S. 379.). — Und warum soll bei der Aepfelsäure keine so leichte Zersetzbarkeit anzunehmen seyn? warum durch eine solche leichte Zersetzbarkeit ihre Eigenthümlichkeit beeinträchtigt werden? Daß deshalb auch die äpfelsauren Neutralen so leicht zersetzbar seyn müssen, folgt noch nicht, da die Reaction der Säure in denselben nicht mehr die vorige ist: und dann dürfte man Hrn. B—L. auch rathen, selbst die Neutralen seiner Grundsäure, der Essigsäure, nicht zu stark zu kochen, wenn er sie nicht zum Theil zersetzt sehen will. Was endlich die berührte Unvollkommenheit mancher mühsamen Arbeiten einiger Chemiker betrifft, so dürfte es leicht kommen, daß sie zu behaupten wäre, und daß für uns die gewöhnliche Destillation in gewisser Hinsicht dasselbe wäre, als die trockene Destillation bei den frühern Chemikern. G.

22.

Beiträge zur Kenntniß der Oxydationszustände des Eisens und zu der seiner Verbindungen.

I.

Bemerkungen über die Oxydation der Metalle überhaupt und der des Eisens besonders;

von

Thenard *).

Nachdem das Sauerstoffgas entdeckt war, beschäfftigte man sich mit der Untersuchung seiner Eigenschaften, und bald fand man, daß es das allgemeine Agens der Verbrennung sey. Jetzt verschwand das Phlogiston, und zur Erklärung der meisten Erscheinungen war man nicht mehr genöthigt, Hypothesen zu machen, die der Erfahrung ganz widersprachen. Durch die Annahme einer größern oder geringern Menge dieses neuen Stoffs in den

*) Annales de Chimie, T. 56. p. 59—85. Eine Notiz von dieser Arbeit befindet sich in dem N. allg. Journ. der Chemie, Bd 5. S. 600—602. G.

Metallkalken gab man sich genaue Rechenschaft über die Gewichtsvermehrung bei der Verkalkung der Metalle. Diese Theorie, die uns jetzt so einfach scheint, ist demungeachtet die Frucht großer Anstrengungen des Genies; und doch ist man, vergleicht man sie mit der alten, ungewiß, welche von beiden ihrem Urheber einen größern Ruhm zuwege bringen sollte. Auf der einen Seite zog Stahl die Wissenschaft gewisser Maßen aus dem Chaos, alle Theile, woraus sie sich bilden ließ, waren unter einander geworfen, er schied sie von einander, untersuchte sie nach ihren Besonderheiten, verknüpfte sie nach gemeinschaftlichen Eigenschaften und ordnete sie so zu einem Ganzen. Auf der andern Seite erschöpfte Lavoisier durch einen sicherern und geschicktern Gang, was Stahl nur berührt hatte; man mögte sagen, er sehe die Theilchen der Materie auf einander wirken; er lehrt die Kunst, ihnen in ihrer Verbindung und Trennung nachzugehen; er gründet nichts auf eine Hypothese, befrägt nur die Erfahrung; an die Stelle eines bildlichen Wesens setzt er einen wirklichen Körper; er entdeckt die allgemeinen Gesetze der Natur und zeichnet seinen Zeitgenossen und Nachfolgern den Weg, den sie zu gehen haben. So durchlief der andere die Bahn, die der erste eröffnet hatte: wäre aber kein Stahl gewesen, so läge die Chemie vielleicht noch in der Wiege; wenigstens muß man gestehen, daß seine Lehre auf die Bildung der neuen sehr großen Einfluß gehabt habe, selbst eben dadurch, daß ihre Grundsätze denen dieser gerade entgegen gesetzt waren: denn würde er nicht wirklich das Sauerstoffgas bezeichnet haben, wenn er sein Phlogiston eine umgekehrte Rolle hätte spielen lassen? Er stellte also durch die Kraft seines Genies einen ähnlichen Stoff auf, den er zwar nie darstellen konnte, den er aber gleichwohl annahm und ihm entsprechende Eigenschaften beilegte, um vorzüglich die Erscheinungen der Verbrennung zu erklären.

Nachdem

Nachdem es dargethan war, daß bei der Verbrennung der Metalle, so wie anderer Brennlichen, statt daß einer ihrer Bestandtheile entwich, ein neuer hinzutrat, da sie an Gewicht zunahmen *), nachdem Lavoisier uns endlich gelehrt, daß bei derselben, deren Grund so lange unbekannt geblieben war, die Luft zersetzt werde, und einer ihrer Bestandtheile eine neue Verbindung eingegangen sey, so untersuchte man mit größerer Sorgfalt die Eigenschaften der verbrannten Körper: man entdeckte davon viele neue, und bestimmte, für mehrere wenigstens, die Mengen von Sauerstoff und Radical, woraus sie zusammengesetzt sind. Diese neuen Untersuchungen waren wiederum die Quelle vieler neuen Entdeckungen: man sah, daß dasselbe Brennliche sich in verschiedenem Verhältnisse mit Sauerstoff verbinden, und folglich einerlei Radical mehrere Oxyde und Säuren bilden könne. Besonders fand man diesen Fall häufig in der Verkalkung der Metalle; und das Blei, das Spießglanz, das Mangan haben in der jüngsten Zeit merkwürdige Beispiele davon geliefert. Diese Abänderungen der Oxyde veranlaßten den Verf. der Statique chimique zu der Meinung, daß zwischen den Oxyden derselben Art kein so großer Unterschied sey, wie man bisher geglaubt hatte, und machten ihn, indem er sich dabei auf Betrachtungen stützte, die aus sehr vielen Versuchen gezogen waren, geneigt zu glauben, daß die Metalle, wenn sie aus dem metallischen Zustande auf die höchste Oxydationsstufe gelangten, wahrscheinlich alle dazwischen liegende Oxydationsgrade durch-

*) Da, wie die Galvanischen Erscheinungen zeigen, bei der Verkalkung der Metalle durchaus kein einseitiger Gewinn oder Verlust Statt findet, so mag man wohl die schon alte Bemerkung Richter's (Ueber die neuern Gegenstände der Chymie, 3tes Stück) hier in Erinnerung bringen, daß dieser Grund nicht im mindesten triftig sey, da die letzten Gewichte bloß als die Differenzen des Gewinns und Verlusts anzusehen wären. G.

liefen, so daß es von jedem Metalle eine Menge verschiedener Oxyde geben würde.

Ich bin ganz überzeugt, daß die Anzahl der Oxyde der Metalle weit größer ist, als die meisten Chemiker zugeben, und daß die Metalle nicht, wie man annimmt, von einem niedrigen Oxydationsgrade auf einmahl zu einem sehr hohen übergehen, sondern daß es zwischen diesen beiden Mittelstufen gebe, die eben so viel besondere Oxyde darstellen. Davon aber, gestehe ich, noch nicht überzeugt zu seyn, daß es eben so viel Oxyde gebe, als mögliche Oxydationsgrade; und wenn die Theorie sie annimmt, so scheint die Erfahrung sie zu verwerfen: denn warum sollten diese verschiedene Oxyde sich nicht mit den Säuren verbinden? Man könnte den Grund davon nur darin finden, daß die Metalle auf einer gewissen Oxydationsstufe in einer größern Verwandtschaft mit den Säuren stehen, als auf jeder andern; aber gerade auch aus diesem Grunde kann es geschehen, daß sie, mit einer bestimmten Menge Sauerstoff verbunden, sich gleich bleibende Oxyde bilden, während mit einer größern oder kleinern Menge Sauerstoff, als jener bestimmten, diese Oxyde nur eine augenblickliche Existenz haben könnten. Diese würden sich also zwischen jenen befinden; sie würden eben so viele Oxydationsstufen seyn, als jene durchzulaufen genöthigt wären, ohne auf einer davon stehen bleiben zu können; und gerade denselben Fall beobachten wir auch bei den Säuren mit einerlei Radikal. Will man annehmen, daß zwischen der Schwefelsäure und schwefeligen Säure, zwischen der Phosphorsäure und phosphorigen Säure noch viele Mittelzustände sich befänden? und wenn diese nicht vorhanden sind, wenn der Schwefel, der Phosphor etc. nur zwei Säuren bilden können, warum sollten die Metalle einer Menge von Oxyden die Entstehung geben; warum nicht für die einen wie für die andern bloß bestimmte Oxydationsstufen fest stehen? Und woher sollte

es endlich auch kommen, daß der Wasserstoff nur Ein Oxyd bildet, obgleich er fähig ist, mehr als $5\frac{1}{2}$ Mahl sein Gewicht Sauerstoff zu fixiren? Alles dieses giebt uns eben so viele Gründe an die Hand, anzunehmen, daß die Metalle sich durchaus eben so verhalten, wie andere Brennliche; und da es bewiesen ist, daß diese mit dem allgemeinen Princip der Verbrennung nicht eine Menge verschiedener Verbindungen zu bilden vermögen, so halte ich mich überzeugt, daß die Metalle, die mit Grund als analoge Körper betrachtet werden, eben so wenig einer Menge verschiedener Oxydationsstufen fähig sind.

So viel Veranlassung man aber hat, an der Richtigkeit dieser letztern Ansicht zu zweifeln, so ist es doch nicht möglich, über die Natur der Oxyde Zweifel zu hegen, wenn sie sich mit Säuren in Verbindung befinden; und wäre diese Wahrheit von den Chemisten nicht schon seit langer Zeit anerkannt, so würden einige allgemeine Beobachtungen hinreichen, sie in volles Licht zu stellen. Wir wollen indessen auf jedes dieser Oxyde einzeln einen Blick werfen, und aufmerksam die Eisenoxyde betrachten, die besonders in diesem Aufsatze untersucht werden sollen. Hier zeigt wirklich Alles, daß in dieser Art von Verbindungen die Oxyde sich gleich bleibend sind. Obgleich Kobalt, Nickel, Wismuth, Blei, Zink, Gold und Platin alle mehrere Oxyde geben können, so sind sie doch in allen Salzen, die sie bilden, immer zu gleichem Grade oxydirt: so ist das Kobaltoxyd in allen Salzen blau *), das Nickeloxyd in den seinigen grün; in den Wismuth-, Zink- und Bleisalzen **) ist es weiß, in

42*

*) Nach Proust nur in den wasserleeren; s. die oben befindl. Abhandlung. G.

**) Vergl. Bucholz im N. allg. Journ. der Chemie, Bd. 5. S. 253 fg.

den Silbersalzen grau, in denen des Goldes gelb, des Platins braun. In den Spießglanz-, Zinn-, Quecksilber-, Kupfer- und Eisensalzen ist das Oxyd zwar verschieden: indessen können nicht alle Oxyde, die einige von den genannten Metallen geben, mit Säuren in Verbindung treten. Bloß zwei weiße Spießglanzoxyde sind dessen fähig: das flüchtige weiße Oxyd, und das ebenfalls weiße, höchst-oxydirte; letzteres wird nur von der Salzsäure angegriffen, und auch diese löst es nur sehr schwer auf, wenn es nicht sehr fein zertheilt ist, und geht dabei stets zum Theil in oxydirte Salzsäure über. Das Zinn, Quecksilber und Kupfer bilden, wie das Spießglanz, nur auf zwei Oxydationsstufen Salze mit den Säuren: das Zinn als graues und weißes Oxyd, das Quecksilber als schwarzes und rothes, das Kupfer als gelblichweißes und braunes.

Bis jetzt hat man geglaubt, daß derselbe Fall auch beim Eisen Statt finde, daß in allen seinen Salzen das Oxyd stets entweder grün oder roth sey. Einige Chemiker haben indessen noch eine mittele Stufe zugelassen und geglaubt, daß es auch ein gelbes Oxyd gebe, weil die Eisensalze sich bisweilen unter dieser Farbe zeigen. Sie urtheilten der Hypothese gemäß, nach welcher alle Metallsalze immer dieselbe Farbe haben sollten, wie die darin befindlichen Oxyde, und waren in dieser Hinsicht consequent. Man weiß indessen jetzt, daß diese Ansicht oft in Irrthum führe, und daß ein Salz weiß oder rosenroth seyn kann, wenn das darin befindliche Oxyd roth oder blau ist, ein anderes gelb und ein rothes Oxyd zur Grundlage haben: dieses ist nun gerade bei den gelben Eisensalzen der Fall. Es ist indessen außer dem grünen und rothen auch wirklich noch ein drittes Eisenoxyd vorhanden, welches in den salzigen Eisenverbindungen eine sehr wichtige Rolle spielt; und da von demselben theils die Bildung verschiedener Producte, die man in Fabriken bereitet, abhängt, theils die Erklärung verschiedener Erschei-

nungen, die sich oft in den Gewerben zeigen, so glaube ich, es mit einiger Ausführlichkeit abhandeln zu müssen.

Es entsteht bei der Behandlung des Eisens mit den meisten Säuren, und man erhält es, wenn man die so entstandenen Salze durch Kali, Natron, Ammonium zersetzt. Besonders kann man mit der schwefelsauren Eisenauflösung seine Existenz leicht darthun. Thut man zu einer solchen frischen Auflösung Alkali, so entsteht ein weißer Niederschlag, der auf der Oberfläche schnell grün wird und selbst bald ins Rothe übergeht *). Diese Farbenveränderungen, die, wenn man umschüttelt, sich über die ganze Masse erstrecken, werden offenbar durch die Einsaugung von Sauerstoff bewirkt, weil die Luft, wenn man den Versuch in einer Flasche anstellt, am Volum merklich abnimmt, und eine hineingebrachte brennende Kerze sogleich verlöscht, sowohl nachdem das weiße Oxyd grün geworden, und noch mehr, nachdem es in Roth übergegangen ist.

Aus diesem weißen Oxyde, mit Schwefelsäure übersättigt, besteht ein großer Theil des im Handel vorkommenden Eisenvitriols. Außer dieser Verbindung kann aber das weiße Oxyd noch eine Verbindung mit weit größerm Säureüberschuß bilden, und dann zieht sich die Farbe, anstatt dunkelgrün zu seyn, in das hellsmaragdgrüne. Derselbe Fall ist beim grünen und rothen Eisenoxyde vorhanden; jedes giebt mit Schwefelsäure wenigstens zwei

---

*) Ich that zu einem Uebermaß von kaustischem Kali schwefelsaures Eisen mit Ueberschuß von Oxyd (sulfate de fer suroxidé), und stets beobachtete ich einen weißen Niederschlag. Ich habe selbst das Gemenge in einer Retorte, deren Hals unter Wasser tauchte, sieden lassen: das Oxyd wurde auf der Oberfläche grün und selbst roth; der untere Theil aber war immer merklich weiß, wiewohl er keine Schwefelsäure enthielt, wovon ich mich überzeugte, indem ich ihn nach dem Auswaschen in Salzsäure auflöste und salpetersauren Baryt zusetzte. Th.

ganz verschiedene Salze. Wir wollen jetzt diese 6 Arten von schwefelsaurem Eisen untersuchen.

Die Verbindung des weißen Oxydes mit dem geringsten Säureüberschuß erhält man, wenn verdünnte Schwefelsäure über einem Ueberschuß von Eisenfeile oder Eisenspänen gekocht wird. In Auflösung, und besonders krystallisirt, ist es stets bouteillengrün, und man schätzt es um so mehr im Handel, je dunkler seine Farbe ist. Diese Farbe verliert es plötzlich, wenn man Schwefelsäure zusetzt, es erhält dann eine smaragdgrüne und erlangt einen größern Säureüberschuß, worauf es die Pflanzenfarben weit stärker verändert, als das erstere Salz *); es ist dann zu den Operationen in den Künsten weniger geschickt, auch verwerfen die Manufacturisten es, und geben dem erstern einen Vorzug, der auf keinem Vorurtheile beruht, sondern in der Natur dieser beiden Verbindungen sehr gegründet ist. Es kann übrigens leicht in das andere Salz

*) Gießt man in eine Auflösung des erstern Salzes mit geringerm Säureüberschuß, die bis zu 36° des Areometers verdampft worden, Schwefelsäure, so entsteht fast sogleich ein reichlicher weißer und krystallinischer Niederschlag, der nichts, als die zweite Verbindung, mit größerm Säureüberschuß, ist. Dies ist der Grund, weshalb in den Vitriolfabriken bisweilen der Fall eintritt, daß die Flüßigkeit sich, auf einem gewissen Punkte, plötzlich trübt und eine weiße Substanz absetzt, welche einigen Fabrikanten bekannt ist, und die sie unter dem Namen Magnesie wegwerfen. In diesem Falle ist zu viel Säure in der Auflösung, und die Theilung dieses Säureüberschusses geschieht augenblicklich, so daß sich die Verbindung mit größerm Säureüberschuß bildet und niederschlägt, und die andere mit geringerem aufgelöst bleibt und nachher weit regelmäßiger anschießt. Man würde diesem nachtheiligen Umstande begegnen, wenn man die Flüßigkeit länger über Eisen sieden ließe, und nöthigen Falls Wasser zusetzte, denn auch das Salz mit geringerm Säureüberschuß, wie es im Handel vorkommt, ist bei zu großer Concentration fähig, plötzlich zum Theil wenigstens zu einer Masse zu gerinnen.

umgeändert werden, wenn man die Auflösung desselben mit Eisen erhitzt; und diese Umänderung läßt sich in jedem Falle vornehmen, auf welche Weise das schwefelsaure Eisen auch dargestellt gewesen seyn mag, und selbst wenn die Auflösung das Eisen als grünes oder rothes Oxyd enthielte. Beide erwähnte Verbindungen, sowohl die mit minderem als mit größerm Säureüberschuß, werden von Alkalien weiß gefället; die oxydirte Salzsäure wird davon sogleich zersetzt, und sie gehen, je nachdem man mehr oder weniger von derselben zusetzt, in die schwefelsauren Verbindungen über, deren Grundlage das rothe oder grüne Oxyd ist; auf gleiche Weise wirkt die oxydirte Salzsäure auch auf das reine weiße Oxyd; so wirkt auch die Luft auf die Verbindungen dieses Oxydes mit den Säuren und besonders mit der Schwefelsäure. Daher ist die Farbe seiner Auflösungen nicht beständig: aus der grünen geht sie in die rothe über; die Flüßigkeit trübt sich, setzt eine gelbe Substanz ab und hört zuletzt auf, gefärbt zu seyn. Alle diese Erscheinungen erklären sich ganz natürlich, und sind eine bloße Folge der Eigenschaften der andern schwefelsauren Eisenverbindungen, von welchen wir jetzt sprechen wollen.

Die saure und säuerliche Verbindung der Schwefelsäure mit dem grünen Oxyde zeigen uns noch größere Abweichung als die beiden vorhin abgehandelten. Die mit geringerm Säureüberschuß ist nicht krystallisirbar; sie kann nur im flüßigen Zustande existiren: will man sie abdampfen, so zieht sie Sauerstoff aus der Luft an, trübt sich und setzt neutrales, gelbes unauflösliches, sehr oxydirtes schwefelsaures Eisen ab. Dadurch wird die Flüßigkeit in die Verbindung mit größerm Säureüberschuß umgeändert, worin das Oxyd stets grün ist, die fast keine Farbe hat und jeder Art von Zersetzung weit stärker widersteht. Obgleich jene Auflösung das Eisen als grünes Oxyd enthält, so hat sie dennoch eine rothe Farbe: dieser

Umstand hat die meisten Chemiker in Irrthum geführt, welche sie bisher als eine sehr oxydirte ansahen; und daraus erklärt sich auch, woher die schwefelsaure Auflösung des weißen Oxydes mit dem kleinsten Säureüberschuß an der Luft eine rothe Farbe erlangt.

Die oxydirte Salzsäure verwandelt diese Verbindung auf einmahl in das höchstoxydirte schwefelsaure Eisen mit großem Säureüberschuß, Eisen hingegen in das weiße schwefelsaure Eisen mit dem kleinsten Säureüberschuß. Ein Zusatz von Schwefelsäure nimmt ihr sogleich die rothe Farbe, und macht sie zu der zweiten Verbindung mit dem größern Säureüberschuß, die fast ungefärbt oder wenigstens nur schwach grün ist. Letztere krystallisirt, wenn sie vorsichtig abgedampft ist; die Farbe der entstandenen Krystalle ist eine Art Smaragdgrün, und in dieser Hinsicht nähert sich diese Verbindung der früherwähnten des weißen Oxydes; die Krystalle verwittern weder noch zerfließen sie; ihre Auflösung in Wasser, die nur wenig Farbe besitzt, absorbirt den Sauerstoff, wie die schwefelsaure Verbindung des weißen Oxydes mit dem größten Säureüberschuß, erst in langer Zeit: der darin befindliche Säureüberschuß macht das Oxyd bis zu einem gewissen Punkt beständig. Oxydirte Salzsäure und reguliniſches Eisen bewirken indessen, besonders in der Siedhitze, die ihrer Natur entsprechenden Veränderungen. Beide Salze, sowohl das mit weniger als mit mehr Säure, werden durch Alkalien grün gefället. Der Niederschlag enthält keine Säure, wenn man das Alkali im Uebermaße zusetzt und noch dazu erhitzt; immer aber ist er grün.

Indem man rothes Eisenoxyd in verdünnter Schwefelsäure auflöst, erhält man die dritte Art der schwefelsauren Eisensalze, das höchstoxydirte schwefelsaure Eisen mit Säureüberschuß, wäre die Säure concentrirt, so würde die Auflösung nicht vor sich gehen. Diese Verbindung enthält mehr überschüssige Säure, als die saure schwefel-

saure Verbindung des grünen Oxydes; letztere mehr, als die des weißen von eben der Art. Dieses Verhältniß ist den Eisenoxyden mit allen übrigen derselben Art gemein, die sich auf mehreren Oxydationsstufen mit Säuren verbinden. Daher kommt es, daß die saure Verbindung des weißen Eisenoxydes, der Luft ausgesetzt, sich, unter Röthung, in die säuerliche des grünen Oxydes verwandelt, die säuerliche hingegen sich sogleich trübt, wenn man lufthaltiges Wasser zu der Auflösung derselben thut.

Wie die beiden vorigen schwefelsauren Verbindungen mit dem stärksten Säureüberschuß ist die saure Verbindung des rothen Oxydes fast ungefärbt; sättigt man den Säureüberschuß zum Theil mit Kali, so erhält sie eine starke rothe Farbe; thut man eine noch größere Menge Alkali hinzu, so fället man eine neutrale schwefelsaure Verbindung, die jedoch durch die Alkalien noch weiter zerlegt werden kann; wie die übrigen sehr oxydirten Eisenauflösungen scheidet diese aus dem Schwefelwasserstoff den Schwefel ab, und geht dadurch in den Zustand der mit sehr großem Säureüberschuß versehenen Verbindung des grünen oder weißen Oxydes über; Eisen bringt sie gleichfalls zu einem weniger oxydirten Zustande zurück; sie läßt sich nicht krystallisiren.

Von dem neutralen höchstoxydirten schwefelsauren Eisen habe ich fast nichts zu sagen. Es ist gelb, unauflöslich; aus ihm besteht das gelbe Pulver, das sich mit der Zeit aus den Auflösungen der Verbindungen des weißen und grünen Oxydes mit geringem Säureüberschuß abscheidet, wenn sie der Luft ausgesetzt sind, so wie, wenn man die Auflösung des letztern abdampft, welche dann aus der rothen Farbe in den fast ungefärbten Zustand übergeht, indem sie dadurch zu der Verbindung mit starkem Säureüberschuß wird. Es ist auch das vermeintliche gelbe Oxyd, das einige Chemiker annahmen und als eine Mittelstufe zwischen dem rothen und grünen ansahen.

Das Verhalten der Salz- und Salpetersäure ist dem der Schwefelsäure ähnlich; das der Salzsäure weicht davon gar nicht ab; nur sind die Salze mit dem starken Säureüberschuß nicht ganz so bestimmt ausgezeichnet, wie bei der Schwefelsäure. Das schwach oxydirte salzsaure Eisen krystallisirt sehr gut und die Krystalle sind schön grün; läßt man aber die Auflösung der Luft ausgesetzt, so oxydirt das Eisen sich stärker, und da es dann mehr Säure zur Auflösung bedarf, so fället sich ein Theil. Mit der Salpetersäure existirt indessen keine Verbindung, die das Eisen als weißes Oxyd enthielte; man kann nur eine solche erhalten, worin es als grünes und rothes Oxyd vorhanden ist *); und selbst erstere bildet sich nur, wenn man eine Säure von bloß 5° anwendet, und die zweite, wenn man sich einer von höchstens 12° bis 15° bedient. Wäre die Säure concentrirter, so würde ein Theil des rothen Oxydes sich niederschlagen, und zeigte sie 36° bis 40°, so würde man nur sehr wenig in Auflösung finden. Diese Fällung erfolgt ohne Zweifel bloß, weil das rothe Oxyd in weniger fein zertheiltem Zustande befindlich ist; dieser Ursache muß man auch die gänzliche Unwirksamkeit der Salpetersäure auf den Colcothar, so wie die geringe Wirksamkeit der Schwefelsäure selbst auf diese Substanz zuschreiben. Dies geht daraus hervor, daß die genannten beiden Säuren dieses Oxyd leicht auflösen, wenn es eben durch ein Alkali gefället worden und sich noch in gallertartigem Zustande befindet.

Auch bei den übrigen Säuren findet man dieselbe Wirkungsweise, wie bei der Schwefelsäure; da aber die meisten dadurch gebildeten Salze unauflöslich sind, so erhält man sie leichter durch den Weg der Wechselzersetzung als unmittelbar. Ich werde hier von denselben

---

*) Vergl. hier Davy im N. allg. Journ. der Chemie, Bd. 1. S. 106. G.

nicht sprechen, da sie für die Wissenschaft und für die Künste gegenwärtig nur noch geringes Interesse darbieten; nur die beiden wichtigsten, die galläpfelsauren, die der schwarzen Farbe zur Basis dienen, und die blausauren, deren Verbrauch seit 30 Jahren so angewachsen ist, will ich hier untersuchen.

Bekanntlich greift die Galläpfelsäure das Eisen an, selbst in der Temperatur der Atmosphäre; sie löst dasselbe auf unter Entwickelung von Wasserstoffgas, das von zersetztem Wasser herrührt; die anfangs ungefärbte Auflösung wird durch Aussetzung an die Luft bald blau, trübt sich hierauf und geht ins Schwarzgraue über. Alle diese Erscheinungen hat mit großer Sorgfalt Proust beschrieben; aber man hat bis jetzt noch nicht von allen eine genügende Erklärung gehabt. Ich mußte den Grund ihrer Abweichung von einander in den dreierlei Oxyden finden, die das Eisen zu bilden fähig ist. Wirklich erhält man, wenn man Galläpfelsäure in die schwefelsaure Auflösung des weißen Oxydes mit dem kleinsten Säureüberschuß gießt, keinen Niederschlag; mit der säuerlichen und sauren Auflösung des grünen Oxydes giebt sie einen schön blauen; und stellt man den Versuch mit einem höchstoxydirten Salze an, so ist der Niederschlag, welcher sich absetzt, schwarz, ins Graue fallend. Es kann indessen ein Ueberschuß von Säure die Absetzung eines Niederschlages verhindern. So ist dieses der Fall bei der säuerlich schwefelsauren Auflösung des weißen Oxydes, wo der Zusatz eines Alkali durchaus nöthig ist, um einen Niederschlag zu erhalten, der sich dann in Gestalt violetter Flocken zeigt; eben dies ist auch bei dem höchstoxydirten schwefelsauren Eisen erforderlich; bei dem höchstoxydirten salzsauren hingegen ist es nicht nöthig, da dieses nur wenig sauer ist.

Mit der Blausäure bilden die drei erwähnten Eisenoxyde noch weit vielfältigere Verbindungen als wir bisher

kennen gelernt haben. Es giebt nicht bloß blausaure Eisenverbindungen im neutralen Zustande und mit Ueberschuß von Oxyd, sondern beide sind auch fähig, sich mit dem blausauren Kali zu verbinden und Tripelverbindungen zu bilden, die unauflöslich sind, wenn das blausaure Metalloxyd vorwaltet, auflöslich hingegen, wenn sie fast nur aus dem blausauren Alkali bestehen. Dies ist in einigen Worten die allgemeine Geschichte des Berlinerblaus; sie ist aber für die Wissenschaft zu wichtig, um sie nicht im Einzelnen durchzugehen.

Einer der Punkte in dieser Geschichte, dessen Studium am nützlichsten ist, ist die verschiedene Farbe der Niederschläge, die man durch Zersetzung der Eisenauflösungen vermittelst der blausauren Alkalien erhält; ihre Schattirungen weichen ganz besonders ab. Theils sind sie weiß, bisweilen grünlich, am öftersten mehr oder weniger blau, und zwischen diesen Hauptunterschieden bemerkt ein in Beurtheilung von Farbe geübtes Auge noch viele andere. Diese Erfolge hängen nicht bloß von dem Oxydationszustande des Eisens ab, sondern auch von dem Zustande des blausauren Alkali und der metallischen Auflösung.

Wenn das Eisen wenig oxydirt, die Auflösung ohne großen Säureüberschuß ist, und die blausaure Verbindung einen Ueberschuß von Alkali enthält, so bekommt man einen weißen Niederschlag; letzterer ist grünlich, wenn, bei übrigens gleichen Umständen, die blausaure Verbindung neutral ist; beide unterscheiden sich nur in den Verhältnißmengen ihrer Bestandtheile: der erstere enthält einen Ueberschuß von Oxyd, während in dem letztern die Säure nur gesättigt ist. Auch machen Säuren das weiße blausaure Eisen im Augenblick grünlich, indem sie ihm einen Theil seiner Base entziehen, und die Alkalien ändern das schwach grüne blausaure Eisen in weißes um, indem sie sich eines Antheils seiner Säure bemäch-

tigen; man kann also diese beide Salze in einander umändern.

Diese Niederschläge sind indessen nicht, wie man lange Zeit geglaubt hat, einfache blausaure Verbindungen; sie enthalten unter andern blausaures Kali, wie **Berthollet** bewiesen hat. Das blausaure Kali hat selbst so große Verwandtschaft mit dem blausauren Eisen, daß die Schwefelsäure die unauflösliche Verbindung, welche diese beide Salze mit einander eingehen, nur zum Theil zu zersetzen vermag. Thut man nur wenig Säure hinzu, so enthält der Rückstand noch viel Kali und ist merklich grün; durch Zusatz einer größern Menge wird er grünlichblau, und bei der Analyse findet man sodann weniger Alkali und Oxyd darin; diese Verwandtschaft zwischen den beiden Verbindungen ist noch auffallender, wenn das blausaure Kali reichlich genug vorhanden ist, daß die Verbindung auflöslich werden kann: dann entwickelt Schwefelsäure daraus nicht den mindesten Geruch nach bittern Mandeln, wogegen, wenn das blausaure Salz rein ist, die Kohlensäure Stärke genug besitzt, die Blausäure daraus auszutreiben.

Man erhält dieselben Resultate, wenn man statt der säuerlich schwefelsauren Auflösung des weißen Oxydes die gleiche des grünen, oder die nur wenig saure salzsaure Auflösung des rothen anwendet; die Niederschläge sind stets Tripelverbindungen von blausaurem Eisen und Kali; die mit dem grünen Oxyde ist weniger blau als vom rothen. Beide verändern ihre Farbe, wenn man sie mit einem großen Ueberschuß von Oxyd verbindet: Die erstere wird gelblich weiß, die letztere röthlich gelb; bei einem geringern Ueberschuß nähert ihre Farbe sich mehr der blauen, beide aber können durch Zusatz von Säure gehöhet werden.

Es giebt demnach sechs ganz verschiedene Arten von blausaurem Eisen: drei in neutralem Zustande, und drei

mit Ueberschuß von Oxyd; der letztere kann größer oder kleiner seyn, und dadurch die Farbe dieser Verbindungen gar sehr abgeändert werden. Diese sechs blausaure Eisensalze können sich mit verschiedenen Mengen von blausaurem Kali, und wahrscheinlich auch der übrigen blausauren Alkalien verbinden, so daß diese Gattung von Verbindungen an Arten sehr zahlreich ist. Im Allgemeinen findet man, daß diejenigen, welche viel blausaures Alkali enthalten, auflöslich sind; die hingegen, in welchen viel blausaures Eisen vorhanden ist, unauflöslich. Man weiß, daß das Berlinerblau der Luft ausgesetzt grün wird, und daß sich dann oxydirt blausaures Eisen mit höchstoxydirter Base (prussiate oxigéné de fer rouge) bildet. Läßt man gewöhnliches blausaures Kali mit Berlinerblau sieden, welches so ganz oder zum Theil oxydirt worden, so begiebt sich die oxydirte Blausäure an das Kali, und die mit letzterm verbunden gewesene an das Eisenoxyd, so daß die abfiltrirte Flüßigkeit die salpeter- oder salzsaure Auflösung des rothen Oxydes grün niederschlägt. Daher kommt es, daß manche Auflösungen von blausauren Verbindungen, die vermittelst Berlinerblau bereitet worden, das wenig oxydirte schwefelsaure Eisen blau fällen, statt es weiß niederzuschlagen *).

Diese Verschiedenheit in der Mischung der blausauren Alkalien macht eben ihre Bereitung so schwierig. Indessen ist dieses nicht das einzige Hinderniß, das man bei Bereitung des Berlinerblaus antrifft; es giebt mehrere andere, die man erst nach langer Zeit überwunden hat, und die zum Theil noch bestehen. Eine der nöthigsten Vervollkommnungen dieser Kunst wäre, die große Menge

---

*) Im Original heißt es, wie ich glaube fälschlich, umgekehrt: weiß statt blau. Man vgl. übrigens mit diesem ganzen Abschnitt über die blausauren Verbindungen Proust's oben befindliche Bemerkungen, die zum Theil gegen Thenard gerichtet sind. G.

von kohlensaurem Ammonium zu benutzen, das sich während des Brennens bildet, wodurch man in Stand gesetzt werden würde, das Berlinerblau weit wohlfeiler liefern zu können. Ich habe mich durch sehr sorgfältig angestellte Versuche überzeugt, daß, wenn man die thierischen Substanzen in Verbindung mit Kali destillirt, man eben so viel kohlensaures Ammonium und blausaures Kali erhalte, als wenn man sie allein destillirt; so wie man mit der von der Destillation zurückbleibenden Kohle eine gleiche Menge Berlinerblau darstellt, als mit der ganzen thierischen Substanz. Man kann demnach zugleich mit dem Berlinerblau Salmiak bereiten, und folglich die Producte verdoppeln, fast ohne die Kosten zu vermehren. Die Berlinerblaufabrikanten müßten ihre Aufmerksamkeit nicht bloß auf diesen Punkt richten, sondern auch auf manche andere noch, wodurch sie ihre Verfahrensarten verbessern könnten. Mehrere wenden nicht das vortheilhafteste Verhältniß von Blut und Kali an, keiner thut Eisen hinzu, manche glühen zu lange, und nur wenige lassen das blausaure Kali krystallisiren. Die meisten wissen nicht, daß bei dem Glühen der Masse das schwefelsaure Kali, welches die angewandte Pottasche enthält, sich in Schwefelkali umändere, und wie man den übeln Wirkungen desselben begegne; fast alle endlich wenden viel zu viel Zeit darauf, das Berlinerblau zu oxydiren, vermehren dadurch die Handarbeit, und berauben sich der Gelegenheit, größere Quantitäten davon bereiten zu können. Und von diesen vereinigten Umständen hängt doch das Gedeihen ihrer Fabriken ab. Folgendes sind meine Beobachtungen in erwähnter Hinsicht. Die Erfahrung hat mir gleiche Theile Blut und Kali als das vortheilhafteste Verhältniß kennen gelehrt; man weiß, daß der Zusatz von Eisen die Bildung des blausauren Kali begünstige und es beständig mache. Nicht weniger einleuchtend ist es, daß der rechte Feuersgrad gleich wichtig ist,

indem mit Ueberschreitung des Schmelzpunkts das blausaure Kali, die zu bildende Substanz, zum Theil wieder zersetzt wird. Eben so nothwendig ist es, das blausaure Kali krystallisiren zu lassen, besonders wenn man die Absicht hat, Berlinerblau von vorzüglicher Güte zu bereiten. Auf der einen Seite wird dadurch das geschwefelwasserstoffte Schwefelkali in schwefelsaures umgeändert, und auf der andern braucht man dann nur wenig Alaun zur Sättigung des überschüssigen Alkali. Auch könnte man die schwefelige Verbindung durch Schwefelsäure zersetzen, um so mehr, da diese Säure das mit einer gewissen Menge blausaurem Eisen versehene blausaure Kali nicht zersetzt. Bei der Bereitung des gewöhnlichen Berlinerblau, zu welchem viel Alaunerde kommt, die nur durch eine große Menge Kali abgeschieden werden kann, ist das Krystallisiren gerade nicht nöthig; man braucht nur die Flüßigkeit einige Zeit durch sieden zu lassen, um die schwefelige Verbindung zu oxydiren; und außerdem wird der Schwefelwasserstoff auch durch die Säure des Alauns abgeschieden. Endlich würde man die Operation sehr abkürzen, wenn, statt des Auswaschens mit sehr vielem Wasser, dem Berlinerblau eine kleine Menge oxydirtsalzsaurer Kalk zugesetzt würde.

Dieses sind die verschiedenen Bemerkungen, die ich in diesem Aufsatze zusammenstellen zu müssen glaubte. Nicht alle gehören mir zu. Um diejenigen zu unterstützen, die mir eigen sind, habe ich einige angeführt, welche die Frucht der Arbeiten vieler verschiedenen Chemiker sind. Ich habe bisweilen selbst längst bekannte Thatsachen mitgenommen, wenn sie dazu dienten, das Ganze der Eigenschaften eines Körpers darzustellen, oder den Gang, den man in einem Prozesse zu nehmen hat. Dessen ungeachtet glaube ich doch mit einigem Interesse für die Wissenschaft und für die Künste die Oxydation des Eisens, und die Verbindungen seiner Oxyde mit den Säuren, untersucht

sucht zu haben. Die Existenz des weißen Eisenoxydes verschafft uns Einsicht in mehrere Erscheinungen, deren Ursache bisher unbekannt war; sie erklärt besonders die mannigfaltigen Farben, welche alle Eisensalze uns zeigen. Sie verbreitet über eine der wichtigsten und schönsten Farben, die schwarze, einiges Licht. Nicht weniger klärt sie die Verfertigung des Berlinerblaues auf, worüber noch so viel zu thun ist. Endlich hat sie für die Fabrication des Eisenvitriols, dessen Verbrauch mit jedem Tage steigt, ein lebhaftes Interesse.

2.

Ueber die Oxydationszustände des Eisens;

von

Darso.

Uebersetzt *) von C. H. Roloff.

Der berühmte Chemiker Proust stellte vor 10 Jahren die Meinung auf, daß die Metalle sich nur in zwei Verhältnissen mit dem Sauerstoffe verbänden **), indem es ihm aufgefallen war, daß einige Metalle nur höchstens zwei Verbindungen mit den Säuern eingingen, und er sich überdem noch auf die beiden Verhältnisse stützte, in welchen die nicht metallischen Brennlichen sich mit Sauerstoff verbinden. Ob nun gleich seit dieser Zeit mehrere Chemiker gewollt haben, daß es Oxyde gäbe, welche zwischen jenen in der Mitte ständen, und auch Berthollet neuerlich behauptet hat, daß es nicht nur Mitteloxyde gebe, sondern, was noch mehr ist, daß das Verhältniß des Sauerstoffes in den Metallen von dem Puncte an, da die Ver-

*) Journal de Physique, T. LXIII. (Oct. 1806.) p. 291 —317.

**) Mémoire lu à l'Institut l'an 5. D.

bindung möglich wird, bis zu dem, wo diese ihre Gränze erreicht hat, allmählig abweiche, u. s. w. *): so hält doch Proust die Thatsachen, welche man ihm entgegengestellt hat, nicht für beweisend, und bleibt bei seiner Meinung, daß die Natur jene beiden festen Gränzen der Oxydation bestimmt habe **).

Ob ich gleich diesen Gegenstand aus einem andern Gesichtspuncte ansehe, als Proust, so hege ich doch eine große Meinung von den Arbeiten und Beobachtungen des Madrider Professors, und ich bin geneigt, ihm beizustimmen, zwar nicht, daß die Natur die Verhältnisse des Sauerstoffs unabänderlich bestimmt habe, als vielmehr darin, daß der größte Theil der Thatsachen, worauf man die Behauptung von den Mitteloxyden gegründet hat, nicht so genau sind, als eine solche Untersuchung es erforderte.

Ueberzeugt, daß jede Untersuchung, welche die Aufklärung dieses Theils der Theorie zum Zwecke hat, nicht anders, als nützlich für die Vervollkommnung der Wissenschaft seyn kann, beschloß ich, einige Versuche mit dem Eisen, als einem für diese Gattung von Versuchen vorzüglich paßlichen Metalle, anzustellen. Ich werde sie in der nämlichen Ordnung, in welcher ich sie angestellt habe, erzählen, da ich überzeugt bin, daß ich dabei keinen bessern Gang nehmen könne, als den der Ideen, welche mir die Versuche eingaben. Man wird vielleicht bisweilen unnöthige Umständlichkeit finden, vielleicht aber auch auf Erscheinungen aufmerksam werden, die meiner Unerfahrenheit entschlüpft sind.

Die beiden vorzüglichsten Mittel, die ich zur Auffindung neuer Eisenoxyde im Auge hatte, waren 1. die Behandlung des rothen Oxyds mit oxydirten Substanzen,

---

*) Statique chimique. V. 2. D.

**) Journal de Physique, Floréal an 13. D.
N. allg. Journ. der Chemie, Bd. 6. S. 393. G.

indem zugleich Ausdehnung des Sauerstoffs durch Compression verhindert wurde. Diese Art von Versuchen ist dem Herrn James Hall bei der Kohlensäure sehr gut geglückt*), und ich zweifelte nicht, die Oxydation des Eisens durch dieses Mittel weiter zu treiben; 2. einen eisernen Draht wiederholten Entladungen von Electricität in einer mehr oder weniger sauerstoffhaltigen Atmosphäre auszusetzen. Zuvor wollte ich aber auch das Verhalten des Eisen bei den Behandlungen, denen man es bis jetzt unterworfen hat, wissen.

Oxyde durch Calcination.

Ein Theil Eisenfeile wurde mit 3 Theilen fein gepülverten salpetersaurem Kali gemischt, und in einen rothglühenden Schmelztiegel getragen, der ¾ Stunden im Feuer erhalten wurde. Als ich ihn herausnahm, war eine große Menge Kali und Eisenoxyd hindurchgegangen. Das Gemisch gab nach dem Erkalten eine braune Masse mit einigen grünen und regenbogenfarbigen Flecken. Die gestoßene und zu verschiedenen Mahlen zur Fortschaffung des Kali mit kochendem Wasser ausgesüßte Masse gab ein braunes, dem Magnete sehr folgsames, und in der Kälte in Salzsäure unauflösliches Pulver. In der Wärme gab es mit dieser, mit etwas Wasser verdünnten, Säure eine farbenlose Auflösung, aus welcher die Alkalien ein schwärzlichbraunes Oxyd niederschlugen, das an der Luft nicht verändert wurde, nach einigen Minuten einen so großen Zusammenhang annahm, daß es sich in der Kälte in Salzsäure nicht auflöste, und an der Luft getrocknet magnetisch wurde: kurz alle Eigenschaften hatte, die es vor der Auflösung besaß **).

*) Bibliothèque britannique. D.
N. allg. Journ. d. Chem. Bd. 5. S. 287. G.

**) Damahls hielt ich dies für ein eigenthümliches Oxyd; allein in der Folge überzeugte ich mich, daß die Farbe und der Magne-

Da der Verlust, den ich gehabt, weil die Masse den Tiegel durchdrang, mich verhinderte, die Menge des Sauerstoffs in diesem magnetischen Oxyde genau zu bestimmen, und von der andern Seite der Magnetismus und die Farbe desselben mich veranlaßte zu glauben, daß es weniger Sauerstoff enthielte, als das durch Glühen von Eisenfeilspänen erhaltene, so beschloß ich, diesen letztern Weg einzuschlagen und den Augenblick wahrzunehmen, da das magnetische Oxyd sich bildete. Zu diesem Ende schüttete ich 100 Gran Eisenfeilspäne in einen Schmelztiegel, setzte sie unter beständigem Umrühren einem halbstündigen sehr lebhaften Feuer aus, worauf sie erkaltet 120 Gran wogen. Bei dieser Gelegenheit bemerkte ich, daß jedes Körnchen der Eisenfeile, obgleich es mit einem Ueberzuge von Oxyd bedeckt war, dennoch einen metallischen Kern enthielt; in der Absicht, das Metall zu entblößen, und die Operation zu beschleunigen, zerrieb ich diese halbverkalkten Feilspäne, ehe ich sie weiter dem Feuer aussetzte *). Bei Fortsetzung der Calcination, und indem ich von Zeit zu Zeit mit Salzsäure prüfte, fand ich, daß das magnetische Oxyd auf das grüne folgte, als die 100 Gran 30 bis 36 Sauerstoff aufgenommen hatten.

---

tismus desselben von der beträchtlichen Concentration der metallischen so wie der alkalischen Auflösung herrührten; denn wenn ich die Kaliauflösung mit Wasser verdünnte oder Kalk-, Baryt-, Strontion-Wasser anwandte, waren die Niederschläge ganz roth. Mischt man grüne und rothe Eisenauflösungen in einem gewissen Verhältnisse, das man durch einige Proben findet, so erhält man auch schwarze magnetische Niederschläge, welche an der Luft nicht verändert werden, allein man darf diese beiden Erscheinungen nicht verwechseln, weil man auch magnetische Oxyde hat, die kein Atom des grünen Oxyds enthalten. Man kann auch die grünen Eisensalze in der Art niederschlagen, daß die Niederschläge schwarz sind, magnetisch und sich an der Luft nicht verändern. D.

*) Dieses Zerreiben, das ich zuweilen drei bis vier Mahl wiederholen mußte, führte mich, wie man in der Folge sehen wird, sehr gut zum Zwecke.

Dieser mehrere Mahle wiederholte Versuch gab mir beständig dieselben Resultate, außer daß ich zuweilen einige Hunderttheile bald rothes, bald grünes Oxyd fand. Uebrigens weiß man wohl, daß es unmöglich ist, die Calcination in dem Maße gleichförmig zu erhalten, daß alle Eisentheilchen gleich sehr der Wirkung der Wärme und der Luft ausgesetzt wären, indem einige, weil sie auf dem Boden liegen und von den übrigen bedeckt sind, nicht so sehr mit der Luft in Berührung kommen, die andern hingegen, da sie beständig die Oberfläche einnehmen, auf diese Art mehr Sauerstoff aufnehmen; eben so wenig sind sie alle gleich dicht, und selbst in ihrer Temperatur müssen Abweichungen Statt finden, die zu, wenn auch nur geringen, Unterschieden in der Oxydation beitragen können. Setzte man die Calcination bis dahin fort, daß die 100 Gran 38 Gran Sauerstoff aufgenommen haben, so waren die Niederschläge durchaus roth, ohne eine Spur von magnetischem Oxyde zu verrathen. Von diesem Punkte an, bis zu dem von 45 bis 50 auf 100, ging die Oxydation sehr langsam von statten, und sie würde unmöglich gewesen seyn, wenn ich die Temperatur nicht erhöhet hätte; allein durch diese Erhöhung und durch beständige Erneuerung der Luft vermittelst eines Blasebalgs *), brachte ich die Oxydation bis auf 56. — Diese Operation ist außerordentlich langweilig und mühsam. Sollte jedoch diese Ueberladung mit Sauerstoff den Künsten oder der thierischen Oeconomie Nutzen gewähren, so würde man leicht einen Apparat ausdenken können, der die Arbeiter der Mühe überhöbe, die Luft immerfort zu erneuern.

Dieses Oxyd von 56 behandelte ich mit Säuren, und fällete es nachher durch Alkalien und alkalische Erden; auch behandelte ich die Auflösungen davon mit blausau-

*) Um die Wirkung des Wärmestoffs auf die Luft zu schwächen, und dadurch die Berührung derselben mit dem Oxyde zu erleichtern.

ren, galläpfelsauren und phosphorsauren Verbindungen, um zu sehen, ob ich daran einige Eigenschaften entdecken könnte, die von denen der vorigen Oxyde verschieden wären; allein dies war vergebens, und ich hätte dies erwarten können, denn auch die Eigenschaften der Oxyde von 38 — 40 — 45 und 48 wichen nicht von einander ab.

Der einzige Unterschied, den ich unter diesen Oxyden bemerkte, war, daß die Farbe des Oxydes entschiedener roth und der Magnetismus desselben immer schwächer wurde, je weiter die Calcination vorrückte; allein diese Eigenschaften haben mehr in dem Zusammenhange, oder der Dichtigkeit der Oxyde derselben ihren Grund, als in dem Verhältnisse des Sauerstoffgehalts *).

Diese Uebereinstimmung in den Eigenschaften der Oxyde, in welchen ein Unterschied von 0,20, ja selbst 0,40, im Sauerstoffgehalt Statt findet, wie gleich angeführt werden soll, beweist, daß man mit Unrecht als unterscheidenden Character jedes besondern Oxydationsgrades die Bildung eines verschiedenen Salzes fordere. Man hat in der That dem Sauerstoffe einen zu großen Einfluß auf die Eisenoxyde, (und ich glaube, auf alle Metalloxyde) zugeschrieben. Man hat geglaubt, daß alle physische und chemische Eigenschaften der Eisenoxyde vom Sauerstoffe herrührten, statt daß ich nach meinen Beobachtungen glauben muß, daß er dabei eine so leidende Rolle spiele, daß fast keine von den Eigenschaften derselben ihm zuzuschreiben sind.

Ungeachtet der Gleichheit der Umstände, welchen ich das Eisen in jenen Calcinationen aussetzte, bemerkte ich, daß, wenn es 0,28 Sauerstoff **) aufgenommen hatte, das Oxyd zuweilen gänzlich magnetisch war, statt daß es in andern Fällen, nach Aufnahme von 30 und 32 einen

*) M. S. die Note am Ende der Abhandlung. D.

**) D. h. wenn 100 Gran Eisen 28 Gran Sauerstoff aufgenommen hatten. D.

sehr dunkelgrünen und ausnehmend gleichförmigen Niederschlag gab, zuweilen aber auch das rothe Oxyd sich schon zeigte, wenn es ebenfalls nur 28 und 30 aufgenommen hatte. Da ich zu Gunsten der größern oder geringern Dichtigkeit der Körper, (wovon, meiner Meinung nach, der größte Theil der Erscheinungen herrührt,) eingenommen war, so stand ich nicht an, auch die eben erhaltenen Resultate dieser Ursache zuzuschreiben. Zu mehrerer Ueberzeugung nahm ich indessen 300 Gran Feilspäne von drei verschiedenen Dichtigkeiten, und zugleich weniger dichte, als die zuvor angewandten. Wir wollen das Verhältniß der Dichtigkeit wie 1 — 2 — 3 annehmen. 100 Gran der dichtern glühete ich, indem ich sie alle 10 Minuten aus dem Feuer nahm, um sie in einem Mörser fein zu reiben. Nach einer halben Stunde, während ich sie drei Mahl aus einander gerieben hatte, hatten sie 24 Sauerstoff aufgenommen, ihre Farbe war ganz roth, der Magnetismus derselben sehr geschwächt; in Salzsäure aufgelöst gaben sie rothe Niederschläge, wie das Oxyd von 56. Dasselbe Verfahren wiederholte ich mit 100 Gran vom zweiten Grade der Dichtigkeit, welche nach einer Aufnahme von 21 Sauerstoff dieselben Eigenschaften zeigten, als das vorige Oxyd. Endlich unterwarf ich auch die letzten 100 Gran derselben Untersuchung. Sie waren außerordentlich fein, und zuvor durch ein Haarsieb geschlagen, damit sie von gleichförmigerer Dichtigkeit seyn möchten; allein statt sie alle 10 Minuten aus dem Feuer zu nehmen, wie in den beiden vorigen Versuchen, zerrieb ich sie alle 5 Minuten, um die Wirkung des Sauerstoffs so viel als möglich zu beschränken. Wirklich hatten sie nach einer Viertelstunde 0,15 Sauerstoff aufgenommen, und zeigten dabei dieselben Eigenschaften, als die beiden vorigen Oxyde *).

*) Man findet zuweilen in demselben 0,02 oder 0,03 grünes Oxyd, das man nicht wahrnimmt und das schwer abzusondern ist,

Dies ist also ein in 15 Minuten bereitetes rothes Eisenoxyd. Mit blausauren Alkalien giebt es ein schönes Blau, und durch Galläpfeltinktur wird es schwarz oder vielmehr sehr dunkelblau niedergeschlagen, und kein Chemiker wird es, wenigstens nach den bis jetzt unter den Eisenoxyden angenommenen Unterscheidungsmitteln, von dem Oxyde von 56 unterscheiden können. Alle diese Thatsachen beweisen den Scharfsinn und den Tiefblick, womit der gelehrte Verfasser der Statique chimique, (gestützt nicht auf Wahlverwandtschaften, sondern auf die Eigenschaften des Sauerstoffs und der Metalle), behauptet hat: daß die Verhältnisse des Sauerstoffs in den Metallen von dem Punkte der möglichen Vereinigung bis zu dem, wo diese ihre Gränze erreicht hat, auf einander folgen können, und daß eine Menge von Umständen der Erreichung dieser verschiedenen Verhältnisse hinderlich seyn oder sie befördern kann.

Ich habe diesen Versuch nicht weiter getrieben, allein ich glaube, daß wenn man die Zertheilung des Eisens möglichst weit triebe, und zugleich die Wirkung des Sauerstoffs hinderte, man rothe Eisenoxyde mit 0,06 oder 0,08 Sauerstoff würde erhalten können. Und wer weiß, ob man nicht auch bei gänzlichem Ausschlusse dieses Stoffes Eisenpulver erhalten würde, welche ohne Aufbrausen in Säuren auflöslich wären, und die nämlichen Eigenschaften, wie die Oxyde, hätten? Ich für meinen Theil bin um so mehr davon überzeugt, da ich der allgemein angenommenen Meinung, daß die Metalle, bevor sie sich mit den Säuren verbinden, etwas Sauerstoff enthalten müs-

---

wenn man auch weiß, daß es darin enthalten ist; die Abscheidung ist jedoch leicht, wenn man das Oxyd eine halbe Stunde mit sehr verdünnter Salzsäure digerirt, wodurch das grüne Oxyd oder vielmehr das darin befindliche Eisen aufgelöst, das rothe Oxyd aber nicht angegriffen wird. D.

sen, nicht sehr geneigt bin. Ich betrachte diese Oxydation mehr als eine Folge der Mittel, die man zur Zertheilung der Metalle, und zur Darstellung derselben in dem zur Auflösung nöthigen Grade von Feinheit anwendet, als eine zur Auflösung unumgänglich nöthige Bedingung. Ich habe mir vorgenommen, in der Folge mehrere Versuche über diesen Gegenstand anzustellen, für jetzt konnte ich nur die Gründe angeben, welche mich an jenem Grundsatze zweifeln lassen. Ehe ich aber meine Bemerkungen über die durch Glühen erhaltenen Eisenoxyde schließe, will ich nur noch eine Bemerkung über die wichtigste Anwendung dieser Oxyde, von Seiten ihrer arzeneilichen Eigenschaften, machen. Man macht von diesen Oxyden in sehr vielen Fällen Gebrauch, allein man weiß noch nicht, welchem von ihren beiden Bestandtheilen die heilsamen Wirkungen dieses Mittels zuzuschreiben sind, und die Aerzte haben auch bis jetzt keine vergleichende und verständige Versuche über diesen Gegenstand machen können, da sie die Menge des in den verschiedenen in der Medizin angewandten Eisenoxyden enthaltenen Sauerstoffs nicht kannten. Sie bedienen sich ohne Unterschied, oder aus blindem Vorurtheile, des zusammenziehenden und eröffnenden Eisensafrans, Lemery's Eisenmohr, der Stahlkugeln, des Eisenvitriols und vieler andern Präparate, in denen der Sauerstoffgehalt um $\frac{2}{3}$ abweicht. Jetzt weiß man nun aber, daß der Oxydationsgrad aller dieser Safrane, der Gleichheit ihrer Farbe und ihrer chemischen Eigenschaften ungeachtet, verschieden ist, und daß er von einigen Hunderttheilen bis zu 50 variiren kann. Es wäre zu wünschen, daß Jemand zweckmäßige Versuche anstellen mögte, ob man dem Sauerstoffe oder dem Eisen die wohlthätige Wirkung dieses Mittels zuzuschreiben habe; dies würde sehr nützlich seyn, weil man dann den Einfluß der beiden Bestandtheile nach Nothdurft vermehren oder vermindern könnte.

Oxyde durch Auflösung.

Die Eisenauflösungen haben mir noch genugthuendere Resultate gegeben, weil sie sowohl die durchs Glühen erhaltenen bestätigen und mehr ins Licht setzen, als auch über eine große Anzahl von Manufacturen ein großes Licht verbreiten und die chemische Theorie des Eisens vereinfachen können werden. So sehr ich aber auch von diesen Resultaten überzeugt bin, so gebe ich sie doch nur für Muthmaßungen, denn sie sind der jetzigen Ansicht von den Eisenauflösungen gerade entgegengesetzt, und ich fürchte daher immer zu irren.

Die Unbeständigkeit des grünen Oxyds, welches Lavoisier und Proust durch Verbindung von 100 Theilen Eisen mit 37 Sauerstoff erhielten *), und das nach meinen oben angeführten Erfahrungen von einigen Hundertheilen bis zu 32 variirt, mußte mich zu der Meinung veranlassen, daß die Eigenschaften, durch welche sich dieses Oxyd vom rothen unterscheidet, nicht von einem bestimmten Grade der Oxydation abhingen, sondern vielmehr von einer gewissen Dichtigkeit, welche dem Wasser oder der Säure, oder beiden zugleich in die Zwischenräume der Molecülen einzudringen erlaubt, wodurch sowohl zu der Verschiedenheit der Farbe der durch die Alkalien, oder die blausauren und galläpfelsauren Verbindungen bewirkten Niederschläge, als auch zu ihrer größern oder geringern Auflöslichkeit, den beiden einzigen Unterscheidungszeichen der grünen Salze von den rothen, Veranlassung gegeben wird. Diese Betrachtung veranlaßte mich, nicht nur die grünen und rothen Oxyde, sondern zugleich auch das neuerlich von Hrn. Thenard bekannt gemachte weiße Oxyd, über welches ich schon voraus Zweifel hegte,

*) Journal de Physique, Frim. an 14.

zu untersuchen *). Es ist mir unangenehm, über die Arbeiten von mir sehr geachteter und geschätzter Gelehrten Zweifel erheben zu müssen, allein ich glaube, ihren Absichten zu entsprechen, wenn meine Beobachtungen richtig sind.

Vom weißen Oxyde.

Herr Thenard **) giebt als Kennzeichen dieses Oxydes an: 1. daß es durch Berührung mit der Luft grün würde; 2. daß es durch oxydirte Salzsäure grün oder gelb würde; 3. daß man bei der Umänderung des weißen Oxyds in das grüne in einem gut verschlossenen Gefäße eine Absorbtion der Luft bemerke, welches beweise, daß sich ein Theil des Sauerstoffs der im Gefäße enthaltenen Luft mit dem weißen Oxyde verbindet und die Farbe desselben verändert. Jetzt will ich mir einige Bemerkungen über diese drei Behauptungen erlauben.

---

*) Ich konnte, selbst schon vor Unternehmung dieser Arbeit, nicht glauben, daß einige Hunderttheile Sauerstoff die Farbe der metallischen Oxyde so abändern könnten, daß sie aus dem Weißen ins Grüne oder ins Schwarze ꝛc. übergiuge. Alle mir bekannte Thatsachen widersprachen dem. Jeder Niederschlag daher, dessen Farbe merklich von der Farbe der durchs Glühen aus demselben Metalle erhaltenen Oxyde abwich, war mir verdächtig. Wenn die weiße Farbe das Resultat der Verbindung von Eisen mit einigen Hunderttheilen Sauerstoff ist, warum zeigt sich während dem Verlaufe der Calcination diese Farbe nicht? Warum sehen wir bei der Calcination des Mangans, des Kupfers und des Wismuths nicht dieselbe Erscheinung? Die einzigen Oxyde, die bestimmt eine weiße Farbe haben, sind die des Spießglanzes, des Zinks und Arseniks, und diese sind weiß, sie mögen durch Glühen, oder vermittelst Säuren erhalten seyn, und von dem Augenblicke an, wo sie weiß werden, ihre Farbe, auch bei einem beträchtlichen Ueberschuß von Sauerstoff, nicht verändern. D.

**) Annales de Chimie, Vendem. an 14.
S. obige Abhandlung. G.

Seit den Untersuchungen der Herren Fourcroy, Proust und Berthollet hegt Herr Thenard, wie alle jetzige Chemiker, die Meinung, daß die Farbenveränderung der Niederschläge nicht immer von einem verschiedenen Grade der Oxydation herrührt. Die weiße Farbe versteckt sehr häufig die wahre Farbe der Oxyde fast aller oxydirbaren Metalle, als des Zinnes, des Quecksilbers, des Kupfers, des Silbers, des Bleies, des Wismuthes, und wahrscheinlich auch des Mangans. Dies hängt von der Menge von Säure ab, welche die Niederschläge zurückhalten, und von welcher sie nach ihrer Natur, oder noch mehr nach den bei der Fällung obgewalteten Umständen, mehr oder weniger leicht befreiet werden. Dies ist der Fall, in welchem sich das weiße Eisenoxyd zu befinden scheint.

Die Bedingungen, unter welchen ein grünes Eisensalz weiß niedergeschlagen wird, sind 1) daß die Auflösung sehr concentrirt sey; 2) daß das fällende Alkali es ebenfalls sey, wenigstens ziemlich. Dies ist dem Scharfblick des Herrn Thenard auch nicht entgangen. Um die Bildung des weißen Oxyds besser zu bewirken, räth er, mit Wasser verdünnte Schwefelsäure über einem Ueberschusse von Eisenfeile sieden zu lassen. Wirklich entzieht jedes Mahl, wenn man zu einer solchen Eisenauflösung eine etwas concentrirte Kaliauflösung gießt, letztere zuerst einen Antheil Säure, und wahrscheinlich etwas Wasser, und es schlägt sich ein weißes schwefelsaures Eisen nieder, das oft in dem Augenblicke der Niederschlagung, obgleich unregelmäßig, krystallisirt, und noch Säure genug enthält, um im Wasser auflöslich zu seyn. Es färbt auch den Veilchensaft beständig grün, und bringt in der Lackmustinctur einen rothen Niederschlag hervor, wie die Eisensalze mit Ueberschuß von Oxyd *).

*) Ich habe mehrere Eisensalze erhalten, welche in der Lackmustinctur einen rothen Niederschlag hervorbrachten, und zu gleicher

Dies läßt sich leicht auf eine überzeugende Weise darthun, wenn man einige Tropfen einer solchen Auflösung in überschüssiges Kali tröpfelt. Nach 8 bis 10 Minuten gießt man die Flüßigkeit von dem weißen Niederschlag ab, oder was noch sicherer ist, man nimmt sie vermittelst eines Hebers ab, und thut nachher ein wenig Wasser hinzu, um das Kali, was sich auf der Oberfläche des Niederschlags und an den Wänden des Glases befindet, fortzuschaffen, da dann ein schwefelsaures Eisen zurückbleibt, das sich größtentheils in Wasser auflöst, und alle die Eigenschaften zeigt, die ich eben angegeben habe. Ich ließ diesen Niederschlag 24 Stunden im Kali maceriren, und erhielt nachher noch auflösliches schwefelsaures Eisen.

Im concentrirten Ammonium ist dieses Resultat noch auffallender, weil bei der beträchtlichern Dichte des niedergeschlagenen schwefelsauren Eisens, gegen die des Ammonium, der Niederschlag sich am Boden des Glases lagert, und ein großer Theil, der sich an den Seitenwän-

---

Zeit den Veilchensaft grün färbten. Die Eigenschaft die Lackmustinctur zu fällen, zeigt immer ein wenigstens neutrales Salz an, und man darf die bloße Farbenveränderung nicht mit der von einem Niederschlage begleiteten verwechseln, indem dies zwei ganz verschiedene Resultate sind. Bei der bloßen Farbenveränderung verbindet sich die kleine Portion in der Lackmustinctur enthaltenes Kali mit einem Ueberschuß von Säure, und verläßt den Farbestoff, den es modificirte. Man kann nicht zweifeln, daß ein Salz, das diese Erscheinungen gewährt, einen Ueberschuß von Säure habe, weil sie hinreichend ist, das Kali der Tinctur zu sättigen, ohne einen Niederschlag hervorzubringen; und zwar gründet sich dies auf dem Grundsatze, der beim Gebrauche dieser Tinctur Statt findet. Ist die Farbenveränderung mit einem Niederschlage begleitet, in dem das Kali keinen Ueberschuß von Säure findet, so verbindet es sich mit einem Theile derjenigen, welche das Oxyd aufgelöst hielt, und dieses nimmt beim Niederfallen den Farbestoff mit sich. Auffallend war es mir, daß das Eisenoxyd den Veilchensaft nicht grün färbte, was doch die neutralen Eisensalze und die mit einem Ueberschusse von Oxyd thun. D.

den desselben anlegt, sich der nachherigen Einwirkung des Alkalis entzieht, was bei den concentrirten fixen Alkalien nicht geschehen kann, indem die Dichtigkeit dieser weit beträchtlicher ist, als die des Ammoniums, und sie daher den Niederschlag von allen Seiten einhüllen.

Dies ist der Grund, warum diese Auflösungen, wenn sie concentrirt sind, weiß, wenn sie hingegen mit durch anhaltendes Kochen von aller Luft befreietem Wasser verdünnt sind, grün niedergeschlagen werden. Aus eben dieser Ursach bringt auch das Kalkwasser nie, auch in den concentrirtesten Auflösungen nicht, weiße Niederschläge hervor. Eben deshalb endlich hatte ich schon im Voraus gemuthmaßt, daß die salpeter- und salzsauren Eisenverbindungen, welche eben so, wie die Alkalien, weiße Niederschläge gaben, durch Baryt- und Strontion-Wasser grün niedergeschlagen werden würden, was auch wirklich beständig Statt findet. Man kann die grüne Farbe keiner größern Oxydation durch die in dem Baryt-, Strontion- und Kalk-Wasser enthaltene Luft zuschreiben, weil ich, ohne darauf Rücksicht zu nehmen, daß die Schnelligkeit der Operation und die Quantität Luft, welche ein solches Volum destillirtes Wasser enthalten kann, diese Meinung nicht rechtfertigen würde, die Vorsicht gebraucht hatte, das zu diesen drei Erden angewandte Wasser anderthalb Stunden kochen zu lassen.

Wenn man sich zur Verdünnung der Auflösung Statt reinen Wassers, schwefelwasserstoffhaltigen bedient, welches von dem Verdachte, Oxydation zu bewirken, frei ist, so wird man beständig dieselben Resultate erhalten: die durch Alkalien bewirkten Niederschläge sind grün oder schwarz, nie aber weiß. Zwar sagt Herr Thenard, daß man aus einer rothen Eisenauflösung grüne oder weiße Niederschläge erhalte, wenn man sie mit Schwefelwasserstoff versetzt: allein ich glaube, daß dies vielmehr eine Folgerung ist, die Herr Thenard

nach seiner Ansicht von diesem weißen Präcipitate zieht, als eine von ihm beobachtete Thatsache; denn ich kann versichern, daß ich diese Versuche mehrere Mahl mit mannigfaltiger Abwechselung der Reagentien und unter möglichst abgeänderten Umständen wiederholt, aber nur grüne und schwarze Niederschläge erhalten habe, je nach der Concentration des Schwefelwasserstoffs und der in Berührung gebrachten Menge des schwefelsauren Eisens. Wenn jene Behauptung des Herrn Thenard nach von ihm beobachteten Thatsachen geschah, so gestehe ich, daß dies eine Anomalie ist, von der ich mir keine Rechenschaft zu geben weiß, und die ich mit den eben erzählten Thatsachen nicht reimen könnte.

Wenn aber auch durch alle diese Thatsachen die Existenz des weißen Oxyds noch nicht umgestoßen würde, so könnte ich doch noch eine hinzufügen, wodurch nicht nur dieses geschieht, sondern selbst die Existenz des grünen Oxyds in Zweifel gezogen wird. Folgender Versuch giebt dieses Resultat:

Man gieße drei Theile Ammonium und einen Theil einen weißen Niederschlag gebenden schwefelsaurer Eisenauflösung in ein Fläschchen und verstopfe es sogleich. Es wird sich anfangs ein weißer Niederschlag bilden, der sich beim Umschütteln des Gefäßes im Ammonium auflöst. Schlägt man nachher das Eisenoxyd durch Wasser oder eine Säure nieder, so ist der Niederschlag beständig grün oder braun; befestigt man aber, statt es durch eins dieser beiden Mittel niederzuschlagen, eine gekrümmte Glasröhre, die in Wasser geht, in das Fläschchen, und setzt dieses einer zur Verflüchtigung des Ammoniums hinreichenden Temperatur aus, so bleibt nach der Verflüchtigung desselben ein schwarzes oder bräunliches Oxyd zurück, welches in Salzsäure aufgelöst einen größtentheils rothen Niederschlag giebt. Hier ist nun aber unmöglich eine höhere Oxydation durch das Ammonium zu vermu-

then *). Uebrigens giebt es auch noch rothe Eisensalze mit Ueberschuß von Oxyd, die nicht nur, wie das Thenard'sche Salz, weiß und auflöslich sind, sondern auch oft krystallisiren; die nicht, wie das gewöhnliche rothe Eisensalz zerfließen, und außerdem noch andere Eigenthümlichkeiten zeigen. Ich werde mich über das Nähere in einer Abhandlung über einen Gegenstand, wo ich beiläufig vom Eisen sprechen werde, auslassen. Ich behalte mir auch vor, alsdann die Ursach davon anzugeben, daß einige von Thenard beobachtete weiße Niederschläge, selbst nach langem Kochen ihre Farbe behalten **). Dies ist eine von diesem Gelehrten sehr gut beobachtete Erscheinung, bei der der Sauerstoff aber keine Rolle spielt.

Die Veränderungen, welche nach Herrn Thenard die oxydirte Salzsäure in dem einen weißen Niederschlag gebenden, schwefelsauren Eisen bewirkt, stimmen sehr gut mit meiner Idee über diesen Niederschlag überein. Da sich die oxydirte Salzsäure nur wenig in Wasser auflöst, und das in Rede stehende schwefelsaure Eisen so concentrirt ist, so müssen die Niederschläge grün werden, wenn die erstere nicht sehr reichlich in der Auflösung enthalten ist, weil der in der oxydirten Salzsäure enthaltene wenige Sauerstoff nur eine geringe Menge grünes Oxyd in rothes umwandeln kann, welches überdies, da es in größerer Menge da ist, das wenige durch die oxydirte Salzsäure gebildete rothe Oxyd einhüllt, und es dem Auge entzieht; für das Auge ist hier derselbe Fall, wie wenn man die Auflösung mit einer Menge Wasser verdünnt hätte, dessen Volum dem der Salzsäure gleich kam, und welches ebenfalls auf gleiche Art das weiße Oxyd in grünes

*) Vergl. hier Proust's ähnliche Beobachtung beim Kobalt, oben S. 422. G.

**) Annales de Chimie, Vendemaire an 14. p. 67. D.

nes umgeändert haben würde. Ist hingegen die oxydirte Salzsäure sehr reichlich vorhanden, so läßt sich nicht zweifeln, daß die Auflösungen roth werden, wie dies bei allen grünen Eisensalzen geschieht.

In Rücksicht auf den dritten Versuch, wo nehmlich, wenn der Niederschlag in einem schnell verstopften Glase hervorgebracht wird, eine Absorbtion Statt finde, und die zurückbleibende Luft eine Kerze auslösche, will ich bloß anführen, daß ich immer statt der Absorbtion, eine Entwickelung von Luft erhalten habe, welche zuweilen den Stöpsel heraustrieb. Es ist zwar wahr, daß nach Umwandlung des weißen Niederschlags in den grünen oder rothen der Rückstand zuweilen die Kerzen auslöscht, allein dies rührt von der Entwickelung eines Stoffs her, von dem ich sogleich sprechen werde.

Vom grünen Oxyde.

Das durch Auflösung des Eisens in Säuren erhaltene grüne Oxyd, gab mir drei Hauptsachen zu untersuchen: 1. zu bestimmen, wie viel Sauerstoff das Eisen aufnimmt, um in den Zustand des grünen Oxyds versetzt zu werden; 2. den Grund seiner Farbe anzugeben; 3. den Einfluß der atmosphärischen Luft auf diese Auflösungen zu beobachten.

Um das Verhältniß des Sauerstoffs zu bestimmen und zu gleicher Zeit auch den Einfluß der atmosphärischen Luft kennen zu lernen, nahm ich 90 Gran Eisenfeilspäne, die in drei gleiche Theile getheilt wurden, und wovon nachher jeder für sich in mit Wasser verdünnter Salzsäure aufgelöst wurde. Nach beendigter Auflösung schlug ich 30 Gran durch Ammonium nieder, die ich mit der größten Schnelligkeit auswusch, abfiltrirte und in einer Temperatur von ungefähr 120° austrocknen ließ. Nach dem Austrocknen erhielt ich ein braunes Oxyd, welches vom Magnete angezogen wurde, $36\frac{1}{2}$ Gran wog, und, in Salz-

säure aufgelöst, roth niedergeschlagen wurde. Ich schlug noch andere 30 Gran durch Ammonium nieder, allein da ich hierbei die Absicht hatte den rothen Niederschlag zu erhalten, so verdünnte ich die Auflösung, ehe das Ammonium hinzugethan wurde, mit 5 oder 6 Mahl so viel dem Volum nach Wasser von 50°. Dieses Oxyd war auch wirklich roth, zeigte aber, nachdem es wie das vorige getrocknet worden, keine Spur von Magnetismus, obgleich das sämmtliche Gewicht desselben auch nur 36 Gran betrug. Zuletzt schlug die noch übrigen 30 Gran ebenfalls durch Ammonium nieder, wobei ich mich eines sehr weiten Gefäßes bediente, in welchem ich den Niederschlag einen Monat der Luft aussetzte, indem ich ihn zwei Mahl des Tages umrührte. Nachher trocknete ich ihn, wie die vorigen; er war roth, gab keine Spuren von Magnetismus und wog 36,2. Diese Oxyde waren also nicht von einander unterschieden, außer daß das erste braun und magnetisch war, die beiden letztern hingegen roth waren, und nur, nachdem sie einer sehr hohen Temperatur ausgesetzt worden, Magnetismus zeigten.

Ob ich gleich während dem Laufe dieses Versuchs bemerkte, daß er zur genauen Bestimmung des Sauerstoffgehalts des in Säuren aufgelösten grünen Eisenoxydes nicht geschickt ist, wegen des Sauerstoffs, der sich beim Trocknen in einer solchen Temperatur und bei diesem Zustande von Zertheilung damit verbinden muß, so bestätigt er doch zwei der hauptsächlichsten Resultate, die ich bei den durch Glühen erhaltenen Oxyden erhalten hatte, welche roth waren und nur 15 oder 20 Sauerstoff enthielten. Die Auflösung bestättigt diese Thatsachen, indem sie rothe Oxyde liefert, die nur 0,20 Sauerstoff enthalten, mit Inbegriff desjenigen, welcher sich während dem Trocknen damit verbunden hat. Beim Glühen erhielt ich rothe Oxyde, die magnetisch waren, und die Auflösung gewährte dasselbe Resultat.

Man kann auf zwei Wegen den im grünen, durch Auflösung erhaltenen, Oxyde befindlichen Sauerstoff mit großer Genauigkeit bestimmen. Der erste, den ich, wenn die Umstände es erlaubt hätten, vorgezogen haben würde, ist die Auflösung einer gegebenen Menge Eisen in Salzsäure, und sorgfältige Sammlung des sich entwickelnden Wasserstoffs, der, gemessen und zu mehrerer Sicherheit im Volta'schen Eudiometer verbrannt, die Menge des mit dem Eisen verbundenen Sauerstoffs angeben würde; der zweite ist die Auflösung einer bestimmten Menge Eisen in Salzsäure, welches nachher niedergeschlagen und im pneumatischen Apparat durch Hülfe eines Brennglases getrocknet wird *).

Wirkung der Luft auf die Eisenauflösungen.

Alle unrichtige in der pneumatischen Theorie über das Eisen verbreiteten Ideen rühren davon her, daß man die Farbe und die übrigen, die grünen und rothen Salze unterscheidenden, Kennzeichen einer Verschiedenheit in der Oxydation zuschrieb. Hat man diese Verschiedenheit einmal angenommen, so ist auch nichts natürlicher, als den Uebergang der Eisensalze aus dem Grünen ins Rothe, derselben Ursache zuzuschreiben, um so mehr, da die dieses Phänomen zuweilen begleitenden Umstände dieser Erklärung vorzüglich günstig sind.

Die Autorität Scheele's gab dieser Täuschung ein neues Gewicht. Dieser berühmte Chemiker beobachtete, daß beim Auflösen des grünen schwefelsauren Eisens im

*) Das erstere Mittel würde, wegen der Natur des entwickelten Wasserstoffgas ausnehmend schwierig und verwickelt, und das letztere wegen des Aussüßens ganz unausführbar seyn. Und warum denn ein Brennglas? da es nur auf Abhaltung der Luft und nicht auf die Art der Anwendung der Wärme ankommt. G.

Wasser gewöhnlich ein Rückstand vom Oxyde blieb, woraus er schloß, daß dieser von der im Wasser enthaltenen Luft herrühre, wodurch ein Theil des grünen Oxyds noch mehr oxydirt würde, und sich niederschlüge, indem es, wenn es in den Zustand des rothen übergeht, eine größere Menge Säure sättigt *). Nachher schug er dies als ein Bestimmungsmittel, der in irgend einem Wasser enthaltenen Luft vor. So groß aber auch die Achtung ist, die ich vor der Autorität dieses berühmten Chemikers hege, so werde ich mir doch die Bemerkung erlauben, daß dieses Verfahren, selbst wenn diese Erscheinung von einer größern Oxydation durch die im Wasser enthaltene Luft herrührt, doch zur Bestimmung der Menge derselben nicht genau ist, da die Größe des Niederschlags nicht so wohl von der Menge des durch die Luft gebildeten rothen Oxyds abhängt, als vielmehr von dem Säurezustand der schwefelsauren Verbindung, der nach Scheele's Meinung immer als gleichförmig angenommen werden müßte, was aber der Erfahrung zuwider läuft; wenn das schwefelsaure Eisen viel überschüssige Säure enthält, bleibt gar kein Rückstand, wenn man auch die oxydirende Wirkung der Luft annimmt.

Ueberdem ist die Erklärung dieser Erscheinung in sich selbst falsch, da sie so wohl bei Anwendung eines lufthaltigen Wassers Statt findet, als bei Anwendung eines davon vollkommen befreieten. Ich stellte hierüber vergleichende Versuche mit zwei Theilen destillirtem Wasser an, wovon der eine durchaus von Luft befreiet, der andere aber durch Kunst damit gesättigt war, allein das Resul-

---

*) Scheele, de l'air et du feu. D.

Man sehe Scheele's Schriften von Hermbstädt, Bd. 1. S. 57 und 220; wo er aber von der Farbenveränderung des durch Kali bewirkten Niederschlages an der Luft und in lufthaltigem Wasser handelt. G.

sat war immer dasselbe. Waren die schwefelsauern Krystalle, deren ich mich bediente, weiß, so fand kein Niederschlag Statt, waren sie aber grün, so bildete sich ein Niederschlag, der in der einen und der andern Auflösung gleich groß war; so daß Scheele's Verfahren sich gewisser Maßen mehr dazu eignet, die Sauerheit der grünen Eisensalze zu erkennen, als die im Wasser enthaltene Luft zu bestimmen.

Man wird mir einwerfen können, daß nach den Erfahrungen des Dr. Carradori *) das gekochte Wasser beständig etwas Luft zurückhält, allein außerdem, daß ich zuletzt noch diesen Versuch mit einem nach Carradori's Methode von Luft befreieten Wasser wiederholte und dasselbe Resultat erhielt, entscheiden die Versuche von Henry **), Humbold und Gay-Lussac ***), und vorzüglich von Dalton ****) über die Absorbtion der Gasarten diesen Streit unwiderleglich. Nach Dalton, nach welchem ich mich vorzüglich richte, da er sich am meisten mit diesem Gegenstande beschäfftigt hat, enthält das mit atmosphärischer Luft gesättigte Wasser, vor dieser nur 2,012 auf 100 seines Volums, nehmlich 0,778 Sauerstoff und 1,234 Stickstoff. Folglich enthalten 100 Cubikzoll Wasser ungefähr $\frac{2}{3}$ Cubikzoll Luft. Bedenkt man nun aber, daß der größte Theil dieses Gas sich beim Kochen verflüchtigt, und zieht überdem noch die heterogenen Stoffe, welche nach Lambert *****) und Saussure ******) beständig in der Luft enthalten sind, ab:

*) Journal de Phys. Juillet 1806. D.
**) Transact. philos. 1803. D.
***) Journal de Physiq. 1805. D.
N. allg. Journ. d. Chem. Bd. 5. S. 45 fg. G.
****) Bibliothéque Britan. Août 1806. D.
*****) Mémoires de l'Acad. de Berlin 1767. D.
******) Hygrometrie. D.

so sieht man, daß der Einfluß des im Wasser enthaltenen Sauerstoffs, selbst wenn es damit gesättigt ist, in diesem Falle gleich Null ist; denn wenn man grünes Eisensalz mit Ueberschuß von Oxyd in 100 Cubikzoll Wasser von 60°. auflöst, so bildet sich ein Niederschlag von rothem Eisenoxyd, der wenigstens 15 bis 20 Gran beträgt und nicht von der im Wasser enthaltenen Luft hergeleitet werden kann, man müßte denn die Erfahrungen der eben angeführten gelehrten Physiker für nichts rechnen.

Außer dieser Erfahrung, außer der ammonialischen Auflösung des grünen schwefelsauren Eisens, worin dieses roth wird, ohne daß man die Gegenwart des Sauerstoffs voraussetzen kann, außer dem Niederschlage, der nach ein monatlicher Aussetzung an die Luft nur 0,01 Sauerstoff aufgenommen hatte, habe ich noch mehrere Versuche zu diesem Zwecke angestellt, die mir alle bewiesen haben, daß die oxydirende Wirkung der Luft auf die Eisenauflösung, wenigstens bei der gewöhnlichen Temperatur der Atmosphäre für nichts zu rechnen sey. Ich werde nur zwei, die ich für die beweisendsten halte, mittheilen.

1. Ich bereitete unter ganz gleichen Umständen zwei Auflösungen von gleichen Theilen Eisen; die eine davon wurde in ein Probirglas von 3 Zoll im Durchmesser gegossen, und eine gekrümmte Röhre hinein geleitet, deren untergetauchtes Ende, wie bei einer Gießkanne, eine mit kleinen Löchern durchbrochene Kugel bildete *), und ließ sieben Stunden lang, in Absätzen, atmosphärische Luft durchströmen. Nach drei Tagen verglich ich durch verschiedene Mittel diese beiden Auflösungen, fand aber, daß die mit Luft angeschwängerte mit der andern, die sich nicht

*) Ich glaubte auf diese Art die Berührungspuncte des Wassers mit dem Oxyde zu vermehren. D.

merklich verändert hatte, obgleich die Temperatur 12° war, vollkommen übereinstimmte.

2. Ließ ich durch eine Auflösung von 10 Gran Eisen vermittelst desselben Apparats ungefähr 3 Pinten Sauerstoffgas treten, allein es war, ungeachtet einer Temperatur von 25°, keine Wirkung dieses Gas auf die Auflösung zu spüren.

Ueber die Farbe des grünen Oxyds.

Beim Zutröpfeln von einigen Tropfen Alkali zu einer etwas verdünnten Eisenauflösung bemerkte ich, daß jedes Theilchen Oxyd eine außerordentlich dünne Haut bildete, welche irgend eine Flüßigkeit einschloß, und ich glaubte die Ursach von der grünen Farbe in dem verschiedenen Verhältnisse der Dichtigkeit dieser Haut, und der von ihr eingeschlossenen Flüßigkeit, zu finden. Auch schrieb ich dem Zerplatzen dieser Blasen durch die Ausdehnung der darin enthaltenen Flüßigkeit die Veränderung zu, welche die grünen Auflösungen erleiden, wenn sie bei einer Temperatur von 20° einige Tage der Luft ausgesetzt sind. Eben so hielt ich auch den Druck auf diese Blasen für die Ursach, daß dieselben Auflösungen in ganz vollen und gut verstopften Gefäßen unveränderlich bleiben, nur konnte ich die Veränderung, welche die grünen Eisenauflösungen durch oxydirte Salzsäure und die rothen durch den Schwefelwasserstoff erleiden, mit dieser Ansicht nicht in Uebereinstimmung bringen. Die Natur der Bestandtheile dieser beiden Reagentien giebt die Wirkungsart, die man von ihnen in diesen beiden Versuchen voraussetzte, so wahrscheinlich an, daß ich sie würde angenommen haben, wenn mich nicht alle angeführte Erfahrungen schon vorher belehrt gehabt hätten, daß der Sauerstoff auf die grüne oder rothe Farbe der Eisenoxyde keinen Einfluß habe. Ich entwarf daher einige Versuche, welche dahin abzweckten, die Wirkungsart dieser beiden Reagentien zu

beobachten, als mir eine im Anfange dieser Untersuchung gemachte Erfahrung beifiel, die mich von einer Menge Irrthümer, in die ich vorher gefallen war, zurückbrachte.

In allem von mir bisher behandelten Eisen fand ich eine Substanz, die sich weiß niederschlug, durch die Luft nicht verändert wurde, mit blausaurem Kali einen smaragdgrünen Niederschlag gab, und das ich eher für Bergmann's Syderum, als für phosphorsaures Eisen halte. Ein anderes Mahl hatte ich aus einigen rothen Eisensalzen einen weißen Niederschlag erhalten, der zuweilen in sehr sanft anzufühlende Blättchen krystallisirte, die auch der geübteste Mineraloge für Brianconer Kreide würde gehalten haben, aber nichts anders als ein Eisensalz mit Ueberschuß von Oxyd war. Ich hielt damals diese beide Substanzen für einerlei, und zwar für Magnesia, was aber weiter nichts als Eisenoxyd im Maximum der Oxydation war. Selbst der Name dieser Erde begünstigte meine Täuschung, die noch die Meinung älterer Chemiker über Verwandlung der Metalle in Erden zu ihrer Unterstützung herbeizog. Die Untersuchung hierüber verschob ich bis zu einer andern Zeit, stellte aber nebenbei einige Versuche über die Magnesia an, bei welcher ich durch Behandlung von Auflösungen derselben mit Schwefelwasserstoff dem grünen Eisenoxyde ähnliche Nieschläge erhielt.

Ob mich gleich meine letztern Versuche mit dem Eisen belehrt hatten, daß keiner dieser Niederschläge Magnesia war, so war doch die Färbung dieser Erde durch das Schwefelwasserstoffgas eine Erscheinung, über die ich mir in der Zukunft Aufschluß verschaffen mußte, und die, als sie mir wieder einfiel, mich vermuthen ließ, daß der Schwefelwasserstoff noch eine von den bis jetzt bekannten verschiedene Wirkung besitzen könnte. Ich säumte daher nicht, diesen Versuch nicht nur mit der Magnesia, sondern auch mit dem Kalke und der Thonerde zu wiederho-

sen, und ich sahe wirklich in den auflöslichen Salzen dieser drei Erden durch Schwefelwasserstoff dem grünen Eisenoxyde ganz ähnliche Niederschläge entstehen *). Wurden sie der Luft ausgesetzt, so nahmen sie, wenn sie nicht bewegt wurden, nach einiger Zeit ihre weiße Farbe wieder an; die Bewegung befördert jedoch diese Veränderung außerordentlich, und dies ist eine Aehnlichkeit mehr zwischen diesen Niederschlägen und denjenigen, welche die ebenfalls mit Schwefelwasserstoff behandelten rothen Eisensalze geben.

Diese grünen erdigen Niederschläge sind nicht, wie man glauben könnte, geschwefelwasserstoffte Verbindungen, sondern gewasserstoffte, die wahrscheinlich noch etwas Säure enthalten, wovon ihre Zersetzbarkeit durch oxydirte Salzsäure, ohne eine Spur von Schwefel zu hinterlassen, und das Behalten ihrer grünen Farbe und ihrer übrigen Eigenschaften, wenn sie in Säuren wieder aufgelöst worden, den Beweis geben; denn dies könnte nicht Statt finden, wenn es geschwefelwasserstoffte Verbindungen wären, die augenblicklich durch die Säuren zersetzt werden würden.

Nach allen diesen Aufschlüssen bot sich die Erklärung der grünen Farbe des Eisenoxydes und die Farbenveränderung desselben durch die Salzsäure von selbst dar. Es bildet sich nie grünes Oxyd ohne Entwickelung von Wasserstoffgas, wovon eine Portion mit dem Oxyde verbunden bleibt, und ihm seine grüne Farbe und die Eigenschaft einer geringern Auflöslichkeit in Wasser oder größere

*) Zum Gelingen dieses Versuches sind einige Proben nöthig, da ich denselben nicht oft genug wiederholt habe, um darüber sichere Anweisung geben zu können. Ich ließ den Schwefelwasserstoff mit der schwefelsauren Magnesia eine Stunde lang in Berührung, ehe ich sie fällete. Zuweilen ist der Niederschlag beim Niederschlagen selbst grün; zuweilen wird er es erst einige Augenblicke nachher.

D.

Krystallisirbarkeit mittheilt. Daß der elastische Wasserstoff diese größere Krystallisirbarkeit bewirken sollte, scheint auf den ersten Anblick seltsam zu seyn, allein es wird durch das oxydirtsalzsaure Kali bestättigt, welches durch den Sauerstoff ebenfalls zwei oder drei Mahl weniger auflöslich wird, als das gewöhnliche salzsaure Kali.

Die oxydirte Salzsäure hat demnach auf ein grünes Eisensalz dieselbe Wirkung, wie auf den Schwefel- und Phosphorwasserstoff u. s. w.: sie entzieht dem Oxyde den Wasserstoff, womit es verbunden war, so wie diesen den Schwefel und den Phosphor. Hierdurch wird zugleich bewiesen, daß sich der Wasserstoff im Eisenoxyd in einem andern Zustande von Elasticität befinden müsse, als er besitzt, wenn er frei ist, da er sich dann bei der Temperatur der Atmosphäre nicht mit der oxydirten Salzsäure verbindet.

Der Wasserstoff verräth sich auch noch durch den unangenehmen Geruch, welcher sich aus einer concentrirten Eisenauflösung entwickelt, wenn man ihr feuerbeständiges Alkali *) zusetzt und das Glas schüttelt. Man kann diesen Geruch nicht von mechanisch in der Auflösung gebliebenem Wasserstoff herleiten, weil dieselbe Erscheinung Statt findet, wenn man die Auflösungen zuvor gekocht hat. Verdünnt man sie mit sechs oder acht Mahl so viel Wasser von 50 bis 60°, und rührt sie, so wie man das Kali hineinthut, mit einem Glasstabe um, so zeigt sich der Geruch ebenfalls sehr stark, und dies währt so lange, als noch einige Atome grünes Oxyd im Niederschlage vorhanden sind; so daß es dadurch, wenn man auch den Niederschlag nicht sähe, leicht zu erkennen seyn würde, ob die Auflösung grün oder roth ist.

Wenn man in einer Flasche etwas sehr concentrirtes schwefelsaures Eisen, von der Art, die sich weiß fället,

*) Ammonium versteckt den Geruch des Wasserstoffs zu sehr. D.

niederschlägt, und sie nachher verstopft und schüttelt, so bemerkt man, daß die Menge des Gas sich vermehrt, weil der Pfropf, wenn er nicht fest schließt, herausgeworfen wird, obgleich die Temperatur dieselbe bleibt. Prüft man nachher die Luft in der Flasche, so findet man, daß zuweilen Lichter darin verlöschen, oder daß sie verpufft. Es ist bekannt, daß der Wasserstoff diese Eigenschaft besitzt, je nachdem er rein oder mit andern Stoffen verbunden ist, und es ist sehr möglich, daß er etwas Eisen aufgelöst enthält, wie dies zuweilen mit dem Zink oder Arsenik der Fall ist.

Um mich noch mehr von der Gegenwart des Wasserstoffs und seinem Einflusse auf die Eisensalze zu versichern, schüttete ich in eine tubulirte Retorte, an der eine kleine Vorlage mit einer in Wasser gehenden gebogenen Röhre befestigt war, eine Portion frisch bereitetes grünes schwefelsaures Eisen, das zuvor gekocht war, um der Meinung, als sey ihm noch Wasserstoff mechanisch beigemischt, zu begegnen, und schlug die Auflösung nachher durch ätzendes, mit kochendem Wasser sehr verdünntes Natrum nieder. Sobald die Mischung anfing zu kochen, entwickelte sich ein wie Wasserstoff riechendes Gas, das bei Annäherung einer brennenden Kerze verpuffte. Selbst das Wasser im pneumatischen Apparate hatte einen starken Geruch und Geschmack nach dem aus der Eisenauflösung entwickelten Wasserstoff angenommen.

In der Absicht, sämmtlichen Wasserstoff fortzuschaffen, oder alles Oxyd in den Zustand des rothen zu versetzen, setzte ich die Destillation fort. Allein die Masse war kaum trocken geworden, als die Retorte sprang, und ich in derselben über 300 Gran rothes, nebst etwas grünem Oxyde am Boden derselben, fand. Der Druck des rothen Oxydes und des schwefelsauren Natrums, womit das grüne Oxyd bedeckt war, hatten die Verflüchtigung des Wasserstoffs aus letzterm verhindert.

Noch will ich für meine Meinung zwei Thatsachen anführen, die, wenn sie gleich weniger direct, als die eben angeführten, sind, doch ein großes Gewicht haben werden. Sobald man nämlich oxydirte Salzsäure mit einer grünen Auflösung mischt, und der Sauerstoff derselben sich mit dem Eisenoxyde verbindet, muß auch eine bedeutende Menge Wärmestoff frei werden, nach Maßgabe der großen Ausdehnung des Sauerstoffs in der oxydirten Salzsäure und des Zustandes der Dichtigkeit oder der Feuerbeständigkeit, in welchem er sich im rothen Oxyde befindet, aus welchem sich auch im stärksten Feuer unserer Oefen kein Atom davon entwickelt. Nun habe ich mich aber überzeugt, daß die Erhöhung der Temperatur in diesem Proceß kaum zu merken ist. Diese schwache Entwickelung von Wärmestoff entspricht der Verbindung des Wasserstoffs im gewasserstofften Eisen mit dem Sauerstoff der oxydirten Salzsäure, weil sie in diesen beiden Verbindungen fast denselben Grad von Elasticität haben, wie in ihrer Verbindung als Wasser.

Wenn endlich die Wirkung des Schwefelwasserstoffs auf eine rothe Eisenauflösung bloß die ist, sie auf denselben Grad der Oxydation zurückzubringen, den die gewöhnlichen grünen Auflösungen haben, so müssen die Eigenschaften beider Auflösungen gleich seyn; allein die durch den Schwefelwasserstoff grün gewordenen Auflösungen gehen im Gegentheil an der Luft schnell in den Zustand der rothen über; erhitzt man sie eine Viertelstunde durch, so werden sie gänzlich roth, was bei den gewöhnlichen frischen Auflösungen nicht der Fall ist. Eben so wenig sind sie krystallisirbar, und die Niederschläge daraus verändern sich weit schneller, als die aus gewöhnlichen Auflösungen.

Sechs Gran Eisen wurden in Salzsäure kalt aufgelöst, und zu gleicher Zeit in einem andern Gefäße sechs Gran rothes Eisenoxyd, das mit Schwefelwasserstoff ge-

sättigt wurde. Nach vier Stunden wurden beide Auflösungen durch Kali niedergeschlagen, wobei der Niederschlag aus der durch Schwefelwasserstoff gegrünten Auflösung sehr schnell roth wurde. Wurde die überschwimmende Flüßigkeit abgegossen, und ließ man aus einiger Höhe Wasser auf das Oxyd fallen, so wurde dies augenblicklich roth, was bei dem Niederschlage aus der andern Auflösung nicht der Fall war. Löst man das mit Schwefelwasserstoff behandelte grüne Oxyd wieder in Salzsäure auf, so wird es daraus roth niedergeschlagen, oder dieser Erfolg findet doch zum wenigsten nach zweimaliger Auflösung Statt. Die gewöhnlichen grünen Eisenoxyde hingegen behalten ihre Farbe, wenn sie frisch sind, selbst nach fünf- oder sechsmaliger Auflösung in Säuren. Die Ursach hiervon ist ohne Zweifel die, daß sich bei den gewöhnlichen grünen Eisenauflösungen der Wasserstoff, während er eben entsteht oder in sehr verdichtetem Zustande ist, mit dem Eisen vereinigt, und daher eine weit festere Verbindung bildet, als das rothe Oxyd mit dem Wasserstoff aus dem Schwefelwasserstoffe.

Sind die grünen Eisenoxyde, wie ich dafür halte, Verbindungen mit Wasserstoff, so kann man sich die Veränderung der grünen Salze an der Luft auch sehr leicht erklären. Es ist gar nicht auffallend, daß der mit dem Eisenoxyde verbundene Wasserstoff sich von selbst bei einer Temperatur über 10° verflüchtigt. Fast alle wasserstoffhaltige Verbindungen werden eben so zersetzt, zumahl wenn sie in Wasser aufgelöst sind, wie der Schwefel-, Phosphor- und Kohlenwasserstoff; alle vegetabilische Säuren erleiden diese freiwillige Zersetzung ebenfalls, wenn sie in Wasser aufgelöst sind, und eben so der mit Wasser verdünnte Alkohol. Die atmosphärische Luft hat auf diese Erscheinungen nicht mehr Einfluß, als auf die Gährung und die Fäulniß. Es werden offene Gefäße zu allen diesen Operationen erfordert, weil sich verschiedene

Gasarten entwickeln, welche die Operation unterdrücken, wenn sie eingeschlossen werden.

Ich betrachte die in dieser Abhandlung erzählten Versuche bloß als den Grundriß einer ausgedehntern und gründlichern Arbeit, allein da mich verschiedene Umstände seit einem Jahre an dieser Arbeit gehindert haben, und es ungewiß ist, ob ich mich ihr so bald werde widmen können, so wollte ich den Chemikern diese Erfahrungen vorlegen.

Uebersicht der in dieser Abhandlung aufgestellten Erfahrungen.

1. Alle in Säuren auflösliche Eisenoxyde sind roth, und obgleich ihr Sauerstoffgehalt von 0,15 bis über 0,30 abweicht, so sind sie doch durch alle bis jetzt in der Chemie bekannte Mittel nicht von einander zu unterscheiden.

2. Das weiße Eisenoxyd ist ein Salz mit Ueberschuß von Oxyd.

3. Das grüne Oxyd ist kein besonderes Oxyd, sondern ein Hydrure oder eine Verbindung des rothen Oxyds mit Wasserstoff.

4. Die atmosphärische Luft hat auf die Eisenauflösungen, wenigstens bei der gewöhnlichen Temperatur keinen Einfluß.

5. Die Sättigung der Eisenoxyde mit Sauerstoff zerstört den Magnetismus derselben, wie man bisher geglaubt hat, nicht. Alles Eisenoxyd ist magnetisch, oder kann es ohne Verlust eines Atoms Sauerstoff werden *).

*) Man hat schon lange die Beobachtung gemacht, daß der Magnetismus in den Eisenoxyden abnimmt oder gänzlich verschwindet. In jeder Periode hat man diese Erscheinung nach der verschiedenen Ansicht der Metallkalke erklärt. Vor der pneumatischen Theorie schrieb man dem Phlogiston den Magnetismus zu [a]).

[a]) Baumé, tom. 2, p. 545.

Nachdem aber die Chemiker aus den Arbeiten Lavoisier's sahen, daß die Bildung der Metallkalke von der Verbindung des Sauerstoffs mit den Metallen herrührte, so schlossen sie natürlich auch, daß der Sauerstoff den Magnetismus angreife; und als darauf die Erfahrung zu beweisen schien, daß die mit Sauerstoff stark beladenen Oxyde nicht magnetisch wären, so stellte man als Grundsatz auf, daß die Oxyde im Maximum, oder die rothen, nicht magnetisch wären.

Dieser Grundsatz, der mit den oben angeführten Erfahrungen nicht übereinstimmt, hat mehrere Gelehrte bei der Erklärung einiger Erscheinungen in Verlegenheit gesetzt. Der berühmte Baron von Humboldt, der die Polarität des Serpentins entdeckte, konnte sich diese Eigenschaft an einem Minerale nicht erklären, das nach seiner Analyse nur Oxyd im Maximum enthielt [2]). Guyton bemerkt hiebei, daß das Wort sur-oxidé, dessen sich der Baron von Humboldt bediene, unbestimmt sey, da diese beide Eigenschaften, magnetisch und höchst oxydirt seyn, zusammen unverträglich wären, und daß der Magnetismus des sächsischen Serpentins oder anderer Mineralien, die bei ihrer Analyse kein grünes Oxyd geben, uns veranlassen müsse, Zwischenoxyde des Eisens anzunehmen [3]). Hauy, dieser gelehrte Physiker, dem wir bedeutende Aufschlüsse über den Magnetismus verdanken, hat sich auch von den Chemikern irre führen lassen, und sagt, um den Magnetismus zu erklären, den einige rothe Eisenoxyde annehmen, wenn man sie stark erhitzt, dies rühre davon her, daß die Hitze einige Partikelchen Oxyd reducire, und zugleich die magnetische Wirkung der Erde unterstütze u. s. w. [4]).

Anfänglich glaubte ich so angesehenen Autoritäten, da Baco sagt: oportet ediscentem credere, und ich im Anfange dieser Untersuchungen mehrere rothe, aus verschiedenen Eisenauflösungen erhaltene Oxyde fand, die, so wie verschiedene eröffnende Eisensafrane, nicht die geringste Spur von Magnetismus zeigten. Allein, als ich in der Folge fand, daß die sehr viel Sauerstoff enthaltenden Oxyde, wie die mit 0,50 bis 0,56, ihren Magnetismus behielten, während andere, welche kaum 0,20 [5]) davon enthiel-

---

[2]) Annales de Chimie, tom. 22.

[3]) Annales de Chimie, tom. 24.

[4]) Traité de Minéralogie, tom. 4. p. 112.

[5]) Die aus grünen Auflösungen erhaltene, wovon ich in der Fortsetzung dieser Abhandlung sprechen werde.

ten, nicht magnetisch waren, so schloß ich daraus, daß eine andere Ursach vorhanden seyn müsse, die, entweder mit dem Sauerstoff zusammen, oder vielleicht auch allein, die Zerstörung des Magnetismus bewirkt. Beim Nachdenken über die Umstände, welche bei der Bildung aller dieser verschiedenen Oxyde Statt finden, vermuthe ich, daß man bei diesen Erscheinungen sowohl, als bei andern, welche die Eisenoxyde zeigen, dem Einflusse des Sauerstoffs zu viel zugeschrieben hat, und ihm Wirkungen beimißt, die von ihm keinesweges herrühren. Wenn der Verlust des Magnetismus in einigen rothen Eisenoxyden auch nicht ausschließlich von ihrer außerordentlichen Zertheilung herrührt, so hat sie doch einen größern Einfluß darauf, als der Sauerstoff.

Schlägt man das oben erwähnte magnetische Oxyd, ohne die Auflösung desselben sehr zu verdünnen, durch concentrirte Alkalien nieder, so ist der Niederschlag braun, oder mehr oder weniger schwärzlich, wird durch Trocknen an der Luft nicht verändert, und ist sehr magnetisch. Sind die Auflösung und die Alkalien hingegen sehr mit Wasser, das, um jeden Verdacht von höherer Oxydation zu entfernen, gekocht worden, verdünnt, so ist der Niederschlag roth, wie die sogenannten Oxyde im Maximum, und giebt an der Luft oder in einer gelinden Wärme getrocknet keine Spur von Magnetismus. Nun aber können wir diese Verschiedenheit in Farbe und Magnetismus nicht einem verschiedenen Verhältnisse von Sauerstoff zuschreiben, weil, wenn man mit gleich großen Massen gearbeitet hat, das Gewicht des rothen Oxyds mit dem des magnetischen übereinstimmt. Die Verschiedenheit in Rücksicht des Magnetismus kömmt also eben so, wie die in der Farbe, von dem ungleichen Zusammenhang oder der verschiedenen Dichtigkeit der Theilchen dieser beiden Niederschläge her.

Ist die Auflösung concentrirt, so berühren sich die Theilchen des Oxyds, oder sind sich wenigstens weit näher, als in einer mit Wasser verdünnten Auflösung. Diese Verschiedenheit in der Annäherung steht mit dem Volum der beiden Auflösungen im Verhältniß, weil die Vertheilung des Oxyds in beiden Fällen gleichförmig ist. Nehmen wir an, daß jene Verschiedenheit im Verhältniß wie 1 : 10 steht, oder was dasselbe ist, daß die Dicke der Massensäule, welche die Theilchen trennt, in der concentrirten Auflösung $\frac{1}{10}$ Linie betrage, während sie in der mit Wasser verdünnten eine Linie beträgt: was wird erfolgen, wenn ein Tropfen Alkali irgend einen Punkt in der concentrirten Auflösung berührt? Das Alkali wird die Fällung einer gewissen Anzahl Oxydtheilchen bestimmen, welche anfangs $\frac{1}{10}$ Linie unter sich entfernt seyn werden, wie in Verbindung mit

der

der Säure; allein ihr Gewicht, nebst dem Drucke der Atmosphäre und der Auflösung, kann den Widerstand, den die kleine Wassersäule, welche sie trennt, ihrer Annäherung entgegensetzt, überwiegen. Dies ist der Grund, warum dieser Niederschlag schwärzlich ist, seinen Magnetismus behält, und sich während einigen Minuten in kalter Salzsäure nicht auflöst. Wenn gleich in der sehr mit Wasser verdünnten Auflösung das Alkali das Niederfallen einer gleichen Zahl Theilchen bewirkt, und ihr Gewicht und der Druck auf dieselbe Art wirken, so kann doch die Annäherung derselben nicht so vollkommen erfolgen, weil der Widerstand, welchen die Wassersäule ihnen entgegenstellt, zehn Mahl größer ist. Hiervon rührt die Verschiedenheit der Farbe, der Mangel an Magnetismus und die leichte Auflöslichkeit in den Säuren her.

Wenn man ferner sehr feine Eisenfeile glühet, und sie während der Operation zertheilt, bis sie 0,15 Sauerstoff aufgenommen hat, so erhält man ein sehr feines rothes Pulver, das weit weniger magnetisch ist, als die auf die gewöhnliche Art erhaltenen *) Oxyde von 0,30 bis 0,40, obgleich es nicht mehr als den angezeigten kleinen Sauerstoffgehalt hat.

Endlich zeigen die rothen Niederschläge aus den Eisenauflösungen, und der größte Theil der Eisensafrane, nachdem sie gut getrocknet sind, keine Spur von Magnetismus; setzt man sie aber einige Zeit einem lebhaften Feuer aus, so wird ihr Volum vermindert, ihre Farbe dunkler und ihr Magnetismus ist nun sehr deutlich. Nun kann man aber nicht behaupten, daß der Magnetismus hier durch den Verlust von Sauerstoff hervorgebracht sey, weil die Erfahrungen Proust's [7]) und kürzlich die von Berthollet [8]) bewiesen haben, daß diese Oxyde, wenn sie auch dem stärksten Feuer ausgesetzt werden, nicht ein Atom Sauerstoff verlieren. Auf dieser Annäherung beruhet auch die von Hauy angeführte Verwandlung des Röthels in Magnet, und die von Lelièvre bemerkte Polarität aller vor dem Löthrohre erhitzten Eisenoxyde. Diese

---

*) Das heißt mit gewöhnlichen Feilspänen, ohne sie beim Glühen zu zertheilen.

7) Journal de Physique. D.
N. allg. Journ. d. Chem. Bd. 6. S. 411. G.

8) Journal de Physique. D.
S. dieses Journal, Bd. 1. S. 187. G.

Verringerung des Magnetismus durch die Zertheilung, und selbst das gänzliche Verschwinden desselben, ist der Theorie oder den Ideen gemäß, die ich vom Magnetismus hege. Ob ich gleich keine bestimmte Versuche kenne, welche beweisen, daß der Magnetismus in gradem Verhältnisse der Massen wirke, so muß man doch aus einer Menge von Thatsachen schließen, daß er diesem Gesetze unterworfen ist *). Wem sollte es unbekannt seyn, daß bei übrigens gleichen Umständen ein Magnetstab von 8 Zoll Länge und einem Zoll Dicke stärker wirkt, als ein halb so starker und langer. Die beiden Hypothesen über den Erd-Magnetismus beruhen ebenfalls auf jenem Gesetze; der Centralmagnet oder die Eisenerze wirken ebenfalls vermöge ihrer großen Masse in so weiten Entfernungen. Ohne dies Gesetz anzunehmen, könnte man sich diese Erscheinung nicht erklären. Unter übrigens gleichen Umständen wird 1 Gran Eisen eine 100 Mahl größere magnetische Kraft äußern, als $\frac{1}{100}$ Gr., und eine 1000 Mahl größere, als $\frac{1}{1000}$ Gran u. s. w., und man kann sich leicht eine Theilung denken, bei welcher die magnetische Kraft eines Granes Eisen so vertheilt und ihr Wirkungskreis so eingeschränkt wäre, daß der Magnetismus eines jeden Theilchens nicht nur nicht den Raum, welcher dasselbe von den benachbarten trennt, überspringen, sondern selbst noch Zeichen von Magnetismus in Berührung mit der Magnetnadel geben kann. Ein Beispiel wird dies deutlicher machen.

Man nehme an, daß der Nordpol der Nadel gegen ein Stückchen Eisenfeile gerichtet wird, so wird das Südfluidum das der Nadel nächste Ende einnehmen, während das Nordfluidum an das entgegengesetzte Ende zurückgestoßen wird. Da aber eine sehr merkliche Differenz zwischen der Entfernung, in welcher der Nordpol der Nadel auf die beiden Fluida des Eisenfeilspänchens wirkt, Statt findet, so wird die südliche Kraft über die nördliche die Oberhand behalten, und vermöge dieses Uebergewichts wird es sich der Nadel nähern. Theilen wir dieses Feilspänchen immer weiter, bis die Entfernung zwischen den beiden Polen eines dieser Theilchen, die mit der Nadel in Berührung gebracht sind, so klein ist, daß, so zu sagen, beide Pole in einander fließen, so wird alsdann der Unterschied zwischen der Anziehung und Abstoßung nicht zu bestimmen

*) Und wenn auch dieses Gesetz einige Modification erleiden sollte, so würden doch die Wirkungen davon bei dieser Untersuchung zu unbedeutend seyn.

seyn, und das Theilchen wird keine Zeichen von Magnetismus geben.

Man wird mir einwerfen können, daß dieses Erscheinen des Magnetismus in den stark erhitzten Oxyden vielmehr daher komme, daß die Hitze die coërcitive Kraft, die dem Magnetismus entgegenwirkte, schwächt; allein, außer daß diese coërcitive Kraft nicht so bewiesen ist, als die Verdichtung, welche diese Oxyde jedes Mahl, wenn sie magnetisch werden, erleiden, so könnte sie auch von einem Theile der Erscheinungen keine Rechenschaft geben, in so fern bei den durch Fällung erhaltenen Oxyden, die man nach Willkühr magnetisch darstellen kann, keine Wärme Statt findet.

Mag auch nun die Ursach dieser Erscheinung seyn, welche sie wolle, so ist es doch gewiß, daß die mit Sauerstoff gesättigten Oxyde magnetisch sind, oder wenigstens dahin gelangen können, ohne ein Atom Sauerstoff zu verlieren, ohne jedoch damit sagen zu wollen, daß eine bestimmte Menge Eisen, die mit Sauerstoff gesättigt worden, eine eben so große magnetische Kraft habe, als vorher. Hierüber habe ich keine Versuche angestellt.

3.

Beiträge zur Erweiterung und Berichtigung unserer Kenntnisse von den Oxydationszuständen des Eisens, und dem Verhalten der Oxyde unter verschiedenen Umständen und zu einigen Säuren.

Von

C. F. Bucholz.

Einleitung.

Die Unrichtigkeiten und Widersprüche, auf die ich zu verschiedenen Zeiten bei Gelegenheit meiner Analysen, besonders der Eisenfossilien, in den Angaben von den Bestandtheilverhältnißmengen der beiden Eisenoxyde traf, bestimmten mich, durch eigene Versuche in diesen Gegenstand mehr Gewißheit zu bringen, was mir um so verdienstlicher schien, da jene Angaben in den verschiedenen chemischen Hand- und Lehrbüchern gar sehr von einander abweichen, und dadurch Zweifel erregen, indem das unvollkommne oder schwarze Eisenoxyd 25 bis 27 Prozent Sauerstoff und das vollkommne oder rothe 40 — 48 bis 49 Prozent Sauerstoff enthalten, nach noch andern hingegen 100 Theile Eisen sich mit 27 bis 37 ja 40 Theilen Sauerstoff verbinden sollen. Die Ursachen dieser Abweichungen mögen verschieden seyn und werden sich aus der Folge dieser Abhandlung zum Theil ergeben; höchstwahrscheinlich würden sie nicht, wenigstens nicht in dem Grade, Statt gefunden haben, wenn man ein angemessenes einfaches Verfahren befolgt hätte, wie ich in meinen Versuchen anwandte, die mir zugleich Gelegenheit gaben, auch über das Verhalten des Eisens und seiner Oxyde gegen die reine Salpetersäure einige berichtigende Beobachtungen zu machen.

Ehe ich zur Erzählung meiner Versuche übergehe, will ich noch von der Beschaffenheit des bei den noch zu erzählenden Versuchen angewandten Eisens sprechen. Es war völlig rein von Schmuz, andern Metallen und Eisenoxyd, von glänzendem Eisendraht durchs Feilen erhalten. Es lösete sich in verdünnter Salzsäure bis auf eine Spur Kohliges auf, welches auf einen gewogenen Filter gesammelt und ausgesüßt von 100 Gr. noch nicht $\frac{1}{8}$ Gran betrug und in reisbleiartigen Stoffe bestand. In Schwefelsäure aufgelöst krystallisirte die Lauge bis auf den letzten Tropfen zu Krystallen von reinem Eisenvitriol. Es war also als reines geschmeidiges Eisen anzusehen.

I. Versuche zur Bestimmung des Mischungsverhältnisses des vollkommnen oder rothen Eisenoxyds.

1. 100 Gran gefeiltes Eisen wurden in einen abgewogenen geräumigen Schälchen, von hartgebrannter Thonmasse mit fester Glasur, mit $\frac{1}{2}$ Unze destillirtem Wasser übergossen und nun nach und nach völlig chemisch reine Salpetersäure von 1,265 bis zur vollendeten Auflösung hinzugetröpfelt, um so jeden Verlust durch zu rasche Auflösung und dadurch herbeigeführtes Umhersprützen zu vermeiden. Die dunkel braunrothe Auflösung wurde nun in demselben Schälchen über Lampenfeuer behutsam zur Trockne verdunstet und alsdann $\frac{1}{4}$ Stunde wohlbedeckt roth geglüht. Man erhielt eine Masse, die sich leicht zu einem lebhaft braunrothen Pulver bringen ließ und $41\frac{1}{2}$ Gran mehr als das angewandte Eisen betrug, woraus sich der Sauerstoffgehalt des vollkommnen Eisenoxyds im Hundert zu 29,32 ergiebt, was von Lavoisier's und Proust's Angabe sehr abweicht. Ich wiederholte daher den Versuch mit 100 Gran von demselben Eisen, und zu noch sicherer Vermeidung jedes Verlustes in ei-

nem geräumigen Glase, worin es mit 1 Unze Wasser übergossen und behutsam Salpetersäure hinzugefügt wurde, bis zur vollendeten Auflösung, die bis auf einige unbedeutende Flöckchen erfolgte. Die sämmtliche Flüßigkeit wurde nun auf die vorige Art behutsam eingedickt und hierauf bedeckt ½ Stunde roth geglüht. Nach völligem Erkalten hatte das Schälchen genau eine Zunahme von 42 Gran, und sein Inhalt hatte dieselbe schön braunrothe Farbe wie im vorigen Versuche. Hiernach betrüge der Sauerstoffgehalt im Hundert 29,57. Der, wenn schon geringe, Unterschied in den Resultaten beider Versuche, veranlaßte eine nochmalige Wiederholung, um dabei zugleich die Erscheinungen zu beobachten, welche sich bei der Auflösung des Eisens in der Salpetersäure zeigen.

2. Der Versuch wurde mit derselben Menge Eisen, auf dieselbe Art wie im letzten Versuche angefangen und in geringen Portionen 1½ Unze reine Salpetersäure von angeführter Eigenschwere hinzugefügt. So lange bis die erste halbe Unze tropfenweise hinzugekommen war, entwickelte sich kein Salpetergas und es bildete sich eine bräunlichgrüne Auflösung, wobei die Mischung sich schon ziemlich erhitzte. Beim fernern Hinzufügen der Säure zeigte sich nun Gasentwickelung und diese nahm im Verhältnisse der Zumischung zu, eben so stieg auch die Erhitzung. Die Auflösung wurde immer gesättigter gefärbt, vom Braungelben bis zum Braunrothen. Zuletzt, als noch ganz wenig Eisen zurück war, fing das Gemische an, sich bedeutend zu trüben, und ein gelbbraunes ins Rothe fallendes Pulver abzusondern.

Die getrübte Auflösung wurde durch 1 Unze Salpetersäure wieder völlig klar und erschien dunkel braungelb gefärbt. Sie wurde in demselben Gefäße unter Sieden, so daß nicht das Mindeste verloren gehen konnte, bis zu 1½ Unzen verdunstet, da sie dann gesättigt braunroth und völlig klar war; erkaltet erschien sie braungelb. Sie wur-

de unter beständigem Bewegen des Gefäßes beim Dicklichwerden der Masse, damit nicht eine Spur durchs Verspritzen verloren ginge, zur Trockne gebracht. Während dem Verdunsten blieb die Auflösung selbst alsdann noch klar, als sich beim Erkalten ein Salzhäutchen gezeigt hatte; sie fing erst an sich zu trüben, als sich Verflüchtigung von Säure zeigte. Das genau tarirte Schälchen mit dem Inhalt wurde nun wie vorhin geglüht, und hatte nach völligem Erkalten einen Zuwachs genau wieder von 42 Gran und das Oxyd war wie vorhin gefärbt. Es bestätigt sich also überall das Resultat des letzten Versuchs und das genaue Zusammentreffen aller 3 Versuche, die Einfachheit des Verfahrens selbst und die Natur der dabei bearbeiteten Stoffe, berechtiget, solches als wahr und das rothe Eisenoxyd mit 29,57 im Hundert Sauerstoff versehen anzunehmen. Uebrigens wage ich nicht, bestimmt den Grund der großen Abweichung dieser Angabe von der der angeführten Scheidekünstler auszumitteln. Bei Lavoisier könnte der Fall seyn, daß entweder er selbst, oder die, so seine Schriften benutzten, die Zunahme von 40 Sauerstoff auf 100 Theile Eisen mit dem Gehalt des Oxydes von 0,40 verwechselten; in welchem Fall Lavoisier's Angabe von der meinigen nicht sehr abwiche. Allein bei Proust würde, wenn man auch dieselbe Voraussetzung machen wollte *), dennoch der Sauerstoff im rothen Oxyde sich zu 32,43 im Hundert, folglich noch abweichend genug, ergeben. Nimmt man aber an, daß Proust sein Resultat dadurch gefunden hat, daß er Eisen in Schwefelsäure auflöste, durch Behandlung mit Salpetersäure in vollkommnes Oxyd verwandelte, alsdann durch Alkalien fällte, und die Zunahme am Gewicht

*) Hier ist sie in der That gegründet; man sehe Bd. 6. S. 399. des N. allg. Journ. d. Chemie und Bd. 1. S. 516. dieses Journals. Bei Lavoisier bin ich jetzt nicht im Stande nachzusehen. G.

des aufgelöst gewesenen Eisens für Sauerstoff rechnete, so ließe sich diese Abweichung erklären, denn bekanntlich hält das rothe Eisenoxyd, selbst beim leichten Glühen, eine nicht unbedeutende Menge Schwefelsäure zurück, die bei der Berechnung den Sauerstoffgehalt vermehren mußte. Daß diese letztere Annahme nicht ganz ungegründet sey, scheint sich aus der Abhandlung Proust's über das blausaure Eisen selbst zu ergeben *).

II. Versuche zur Bestimmung des Mischungsverhältnisses des unvollkommnen oder schwarzen Eisenoxyds.

3. Um zu prüfen, ob auf dem geraden Wege durch Verkalkung vermittelst des Feuers und der Luft das schwarze Eisenoxyd sich rein darstellen und dadurch dessen Mischungsverhältniß bestimmen lasse, wurden 100 Gran Eisen in einen abgewogenen geräumigen Schmelztiegel, unter fortwährendem Umrühren, starker Rothglühhitze ausgesetzt. Nach 2 Stunden bildete alles eine mürbe schwarzgraue, ziemlich zusammenhängende Masse, die 124 Gran wog, wodurch, wenn alles in unvollkommnes Oxyd verwandelt gewesen wäre, der Sauerstoffgehalt zu 19,35 im Hundert bestimmt worden seyn würde; allein die aus dem Schwarzgrauen ins Röthliche schielende Farbe der Masse beim Zerreiben im Achatmörser, die Erscheinung von rothem Oxyd bei Behandlung mit verdünnter Salzsäure, so wie die Entwickelung einiger Gasbläschen von Wasserstoff beim Auflösen, zeigten die Unsicherheit dieses Verfahrens; denn deutlich genug ergab sich daraus, daß während noch unverändertes Eisen zugegen war, sich schon neben dem schwarzen Oxyde rothes gebildet habe.

4. Ich beschloß jetzt, die Oxydation vermittelst des Wassers zur Darstellung des schwarzen Oxydes zu versu-

*) Trommsdorff's Journ. d. Pharm. Bd. 6. St. 2. S. 226. G.

chen, wenn sich dadurch auch nicht geradezu dessen Sauerstoffgehalt bestimmen lassen sollte. Es wurden dazu 100 Gran gefeiltes Eisen in einem abgewogenen Gläschen mit Wasser einige Linien hoch übergossen, und damit 14 Tage an einem mäßig warmen Orte in Berührung gelassen. Allein schon nach Verlauf von 12 Stunden zeigten sich, neben vielen entweichenden Gasblasen, häufige Flocken von gelbrothem Eisenoxyde auf der Oberfläche, und es ergab sich also, daß auch auf diese Weise kein reines schwarzes Oxyd zu gewinnen seyn würde.

5. Ich wandte mich jetzt zu Ingenhouß's Verfahren, das schwarze Eisenoxyd durch Behandlung des Eisens mit sehr verdünnter Salpetersäure darzustellen. Es wurden dazu 100 Gran Eisen mit 8 Unzen destillirtem Wasser in einem geräumigen Glase zum Sieden gebracht, 10 Tropfen von mehrangeführter Salpetersäure hinzugefügt, und damit 1 Stunde im Sieden erhalten, da sich dann bald die Bildung von schwarzem Oxyde in beträchtlicher Menge zeigte, die, nach Ersetzung des Wassers und Hinzufügung derselben Menge frischer Säure, sich noch zu vermehren schien: allein ein Umstand, der sich bei Fortsetzung dieses Verfahrens zeigte, daß nämlich bei einem etwas zu starken Verdunsten sich leicht rothes Eisenoxyd bilde, und die obgleich sehr verdünnte Salpetersäure eine nicht unbedeutende Menge schwarzes Eisenoxyd auflöse, zeigte mir, daß auch dieses Verfahren zur Umwandlung des Eisens in schwarzes Oxyd, und zur daraus herzuleitenden Bestimmung seines Mischungsverhältnisses, unsicher sey. Uebrigens widerspricht das Resultat dieses Versuchs noch nicht der Erfahrung des Apotheker Roover, welcher nach dieser Methode 11 Pfund Eisenmohr auf einmahl bereitet haben will *).

*) Trommsdorff's Journ. d. Pharm. Bd. 7. St. 2. S. 142.

6. Bei dem Mißlingen der bisher angeführten Verfahrensarten, insofern daraus das Oxydationsverhältniß des schwarzen Oxydes sicher bestimmt werden sollte, beschloß ich, den Weg der Reduction des rothen Oxydes zu versuchen.

Es wurden dazu a. 100 Gran des in obigen Versuchen erhaltenen rothen Oxydes mit ebensoviel reinem, von Salzsäure völlig freien, kohlensaurem Ammonium sehr fein zerrieben, hierauf in ein gewogenes Gläschen fest eingestampft und ½ Stunde lebhaft roth geglüht. Nach völligem Erkalten fand sich kaum ein Verlust von ½ Gran, und die Farbe des rückständigen Oxydes war unverändert. Es wurden daher b. wiederum 100 Gran rothes Eisenoxyd mit ebensoviel reiner Weinsteinsäure sehr fein abgerieben und in einem abgewogenen Schmelztiegel ½ Stunde scharf roth geglüht. Die hierdurch erhaltene Masse hatte keinen Verlust erlitten; weil wahrscheinlich die Kohle der zersetzten Weinsteinsäure das Verlorengegangene ersetzt hatte. Sie sahe in der Mitte eisengrau aus, äußerlich aber stellenweise violettbraun; auch war das Ganze nicht völlig dem Magnete folgsam, zum Beweis der unvollständigen und ungleichförmigen Zurückführung des rothen zum schwarzen Oxyde. c. 100 Gran des rothen Oxydes wurden sehr fein zerrieben, im gewogenen Schmelztiegel mit einer hinreichenden Menge geschmolzenem Wachs vermengt, hierauf abgebrannt, die Masse nach dem Abbrennen zusammengedrückt, nochmals Wachs darüber verbrannt und ½ Stunde starker Rothglühhitze ausgesetzt. Nach völligem Erkalten fand sich das Ganze 5 Gran weniger schwer als vorher, und war dem Magnete ziemlich folgsam. Feingerieben und mit Salzsäure übergossen entwickelte sich kein Wasserstoffgas; allein es sonderte sich eine ziemliche Parthie vollkommnes Eisenoxyd aus; welcher Erfolg somit zeigte, daß auch hierdurch kein sicheres Resultat zu erwarten sey. d. Abermals 100 Gran rothen

Oxydes wurden mit 15 Gran Kienruß gut verrieben, in einen gewogenen Schmelztiegel eingestampft und hierauf ¾ Stunde einer starken, ans Weißglühen gränzenden Rothglühhitze ausgesetzt. Nach dem Erkalten fand sich ein Verlust von 17 Gran, und die dicht zusammengesinterte Masse hatte auf ihrer Oberfläche einen Ueberzug von ohngefähr ¼ Linie dick, der völlig das Ansehen von regulinischem Eisen hatte: allein durch den rothen Strich, welchen derselbe gab, deutlich genug seine Beschaffenheit beurkundete; nach der Mitte hin befand sich das Eisenoxyd in den regulinischen Zustand versetzt und sahe stahlgrau aus. Es lösete sich unter heftiger Entwickelung von Wasserstoffgas auf; der Kern der Masse verhielt sich wie schwarzes Eisenoxyd. Es fand sich dadurch, daß auch dieses Verfahren kein gleichförmiges Produkt, als lauteres schwarzes Eisenoxyd gebe, und daß daher dasselbe so wenig, wie die schon erzählten Reductionsmethoden, zur Erreichung des dadurch beabsichtigten Zwecks angewendet werden könne.

Diese Reductionsversuche geben aber auch außerdem noch zu erkennen, wie unsicher die Resultate seyn müssen, welche bei dem gewöhnlichen Verfahren, wo vollkommnes Eisenoxyd durchs Abbrennen mit etwas Fett und Glühen zu unvollkommnern zurückgeführt werden soll, erhalten werden: indem dabei zu gleicher Zeit vollkommnes und unvollkommnes Eisenoxyd und metallisches Eisen zugegen seyn kann, und das Gemenge doch als reines unvollkommnes Eisenoxyd in Rechnung gebracht wird.

Da mir bekannt war, daß unter gewissen Umständen das bernsteinsaure Eisen beim Glühen unvollkommnes Eisenoxyd hinterläßt (s. oben S. 121 e.), so wollte ich nicht versäumen, auch diesen Weg zu meinem Vorhaben zu prüfen, wozu e. 100 Gran Eisen in Salzsäure aufgelöst, durch Salpetersäure auf die höchste Oxydationsstufe

versetzt, und darauf, unter den bekannten Vorsichtsregeln (N. allg. Journ. der Chem. Bd. 2. S. 215 fg.) durch bernsteinsaures Ammonium gefället wurden. Der gut ausgewaschene und getrocknete Niederschlag wurde hierauf in einem bedeckten geräumigen Tiegel geglüht, wodurch unter sehr großem Aufschwellen eine Masse zurückblieb, die größtentheils rothes Eisenoxyd zu seyn schien. Dieser auffallende, mir aber nicht neue, Erfolg vereitelte die bei Anstellung dieses Versuchs gehabte Absicht. Er lehrt aber zugleich aufs neue, daß Umstände eintreten können, welche den Niederschlag des bernsteinsauren Eisens solchergestalt modificiren können, daß bald schwarzes, bald rothes Eisenoxyd beim Glühen zurückbleibt.

Nach diesen vergeblichen Versuchen durch unvollkommene Reduction des rothen Oxyds, das Oxydationsverhältniß des schwarzen auszumitteln, beschloß ich, umgekehrt es dadurch zu erfahren, daß ich das unvollkommne Oxyd vermittelst Salpetersäure in vollkommnes verwandelte und daraus dasselbe berechnete. Da mir hierzu eine Menge des bisher gesuchten reinen schwarzen Oxydes nöthig wurde, so wollte ich solches, aus mehreren Gründen, doch wiederum auf nassem Wege zu erhalten suchen, obschon meine bisherigen Erfahrungen, mich einen nicht günstigen Erfolg erwarten ließen.

7. 100 Gran Eisen wurden durch $1\frac{1}{2}$ Unze Salzsäure, von 1,115 Eigenschwere mit 1 Unze Wasser verdünnt, aufgelöst, und die Auflösung nach und nach mit ätzendem Ammonium im Ueberschuß zerlegt. Es erfolgte sogleich ein blaugrüner Niederschlag; beim ersten Hinzumischen des Ammonium, und im Augenblick des Umschüttelns, entstand ein auffallender, nicht zu verkennender, Phosphorgeruch, welcher nach einige Minuten langem Schütteln kaum mehr zu bemerken war. Beim neuen Hinzumischen und Schütteln erneuerte sich jedes Mahl der

durchdringende Geruch nach brennendem Phosphor und verschwand auch wieder, bis zuletzt, als das Ammonium, welches immer von der Säure absorbirt worden, überschüssig wurde, der Phosphorgeruch nicht mehr verschwand, sondern gephosphortem Wasserstoffgas gleich blieb. Während diesem Zumischen des Ammonium, bis zum Uebermaß, war das gefällte Oxyd aus dem Stahlgrünen ins Hellblaue und Grauschwarze übergegangen. Die Flüßigkeit wurde vom Niederschlage abfiltrirt und auf Phosphorsäure u. s. f., wie folgt, geprüft:

a. Durch Neutralisirung mit Salzsäure wurde der Phosphorgeruch nicht stärker, und die Auflösung blieb mit essigsaurem Kalk, so wie mit Kalkwasser ungetrübt.

b. Durch Zumischung von reiner Salpetersäure, von 1,265 spec. Gew., schien der Geruch schneller zu verschwinden, allein mit Aetzammonium, Kalkwasser und essigsaurem Kalk war der Erfolg wie vorhin.

c. Die Vermischung mit reiner Aetzkaliauflösung bewirkte Entwickelung von Ammonium, ohne Phosphorgeruch.

d. Das schwarze, wiederholt ausgewaschene, Oxyd, welches während dem durch die Berührung mit der Luft zu einem ziemlichen Theil in vollkommnes Eisenoxyd übergegangen war, wurde mit Aezkaliauflösung geschüttelt, wobei sich unverkennbar der Phosphorgeruch zeigte, der sich beim Erhitzen auf einen Augenblick zu vermehren schien. Die abfiltrirte alkalische Flüßigkeit, wie oben auf Phosphorsäure geprüft, zeigte keine Spur davon; da doch ein Tropfen Phosphorsäure, zu der Mischung mit dem essigsauren Kalk gethan, sogleich eine starke Trübung bewirkte.

Ohngeachtet nun die Hauptabsicht, reines schwarzes Oxyd zu gewinnen, fehl geschlagen war, so hielt ich es doch für nützlich, theils zur genaueren Bestimmung des Erfolgs, theils zur möglichen Ausmittelung des Stoffs,

welcher den merkwürdigen Phosphorgeruch bewirkte, den erzählten Versuch zu wiederholen.

8. Es wurden daher 500 Gran Eisen in Salzsäure in der Wärme aufgelöst, und zu der mit 4 Unzen Wasser verdünnten Auflösung schnell bis zum Uebermaß reines Aetzammonium gethan und im verschlossenen Gefäße schnell umgeschüttelt. Es ergaben sich dabei folgende Erscheinungen: Im Anfange der Hinzumischung des Aetzammonium, nach erfolgter Sättigung der freien Säure, der Auflösung, zeigte sich ein grünlichweißer, schnell ins Blaugrüne und dann ins schmutzig Hellblaue übergehender Niederschlag; beim fernern Zusatz ging der Niederschlag ins Schwarzblaue über. Es waren schon 3 Pfund reines Aetzammonium unter fortwährendem Umschütteln hinzugegeben, und noch immer erfolgte die oben bemerkte Verwandelung in schwarzes Oxyd nicht. Als jetzt eine Kleinigkeit des Gemenges mit einer großen Menge Aetzammonium geschüttelt wurde, fand sie sogleich Statt, und erfolgte auch durch Sieden eines Antheils ohne neuen Zusatz von Aetzammonium. Bei jedesmahligem Zumischen von Aetzammonium erfolgte immer der Geruch nach Phosphorwasserstoffgas. Ich brachte nun das ganze Gemenge in einer, mit dem pneumatischen Apparate verbundenen, Retorte zum Sieden. Noch etwas eher, als sich Ammoniumgas entwickelte, ging, nebst der atmosphärischen Luft, ein gasförmiges Flüßige über, das aufs durchdrindste den Phosphorgeruch besaß, den auch das zuerst übergehende Ammoniumgas hatte. So wenig ich nun durch irgend ein bekanntes Mittel den wirklichen Phosphorgehalt in dem gasförmigen Product darthun konnte, so bleibt doch auf jeden Fall die Erscheinung des Phosphorgeruchs unter den bemerkten Umständen sehr merkwürdig, und verdient alle Rücksicht, und nähere Prüfung seines wahren Entstehungsgrundes; welches mich von meinen jetzigen Vorhaben zu weit entfernen

würde. Das in der Retorte befindliche Oxyd war ziemlich schwarz geworden, obwohl die schnelle Veränderung seiner Oberfläche ins Gelbbraune und Rothe, selbst im mit Ammoniumgas gefüllten Destillirgefäße, mir zeigte, daß es nicht als reines unvollkommnes Oxyd anzusehen wäre. Zur Absonderung von der Salzflüßigkeit wurde das Filtriren und Aussüßen angewendet, wo dann abermahls die schnelle Farbenveränderung auf der Oberfläche zeigte, daß dieser Weg auf keinen Fall zur Erlangung des vor Augen habenden Zwecks führen könne. Da ich diesen schnellen Uebergang des Oxyduls in Oxyd der dabei befindlichen dreifachen Verbindung von Eisen, Salzsäure und Ammonium, welche bei Berührung der Luft allerdings sehr schnell vollkommenes Eisenoxyd fallen ließ, zuschrieb, so glaubte ich meinen Zweck vielleicht sicherer erreichen zu können, wenn ich anstatt des Aetzammoniums zur Absonderung der Salzsäure mich des Aetzkali bediente.

9. Eine neutrale Auflösung von 500 Gran Eisen in Salzsäure wurde schnell in eine Lauge aus 2 Unzen reinem Aetzkali und 6 Unzen destillirtem Wasser, welche in einer kleinen eisernen Pfanne siedete, gegossen und unter beständigem Sieden und Umrühren zur Trockne gebracht, wobei sich ebenfalls, doch nicht so stark, der Phosphorgeruch entwickelte. Je mehr das Gemenge zur Trockne kam, desto mehr nahm es die schwarze Farbe an; so daß es fast sämmtliche schon oben bemerkte Farbenschattirungen durchlief; nämlich vom Bläulichweißen zum Blaugrünen, Hellblauen, schmutzig Schwarzblauen und endlich zum Grauschwarzen. (Ein Gegenversuch belehrte mich, daß das unvollkommne Oxyd, sogleich schwarz, selbst ohne Hülfe der Wärme, abgeschieden werde, wenn eine kleine Portion salzsaures Eisen sogleich mit einer sehr großen Portion Aetzkaliauflösung geschüttelt wird.) Nach Erscheinung der vollkommen schwarzen Farbe suchte ich

die Salztheilchen durch Auswaschen und Filtriren davon abzusondern: allein die hierbei ebenfalls, wenn gleich nicht so schnell, erfolgende höhere Oxydirung zeigte auch hier die Unzulänglichkeit dieses Verfahrens; doch wollte ich in anderer Rücksicht noch prüfen, welcher Erfolg sich zeigen würde, wenn die Mischung völlig zur Trockne gebracht und bis ans Glühen erhitzt würde. In dieser Absicht wurde salzsaures Eisen mit Aetzkaliauflösung in Ueberschuß zerlegt, das Gemenge bis zur Trockne verdunstet und bis zum dunkeln Rothglühen erhitzt, wobei zu meiner nicht geringen Verwunderung das schwarze Oxyd in braunrothes überging, da ich vielmehr eine desoxydirende Wirkung erwartete.

Obschon nun alle diese Versuche kein für den eigentlichen Zweck günstiges Resultat lieferten, so gaben sie doch nicht minder wichtige Resultate. Besonders belehrten sie uns, daß das unvollkommne Eisenoxyd in dem Verhältnisse von der Säure, worin es aufgelöst war, abgeschieden werde, in welchem man den Zusatz von Alkali vermehrt, und daß es nach der Menge von Säure, die es nach der Fällung zurückbehält, grünlichweiß, blaugrün und schmutzig blau erscheinen kann; welche Niederschläge daher keinesweges als eigene Oxydationszustände anzusehen sind. Da mir nach allen diesen der nasse Weg zur Gewinnung eines reinen schwarzen Oxydes untauglich erschien, so sahe ich mich genöthiget, zum trocknen zurückzukehren.

10. Nägel von reinem Eisen wurden im Schmelztiegel glühend gemacht, sodann mit einer concentrirten Auflösung von salpetersaurem Eisen betröpfelt, und, als sie hierdurch mit rothen Eisenoxyd überzogen waren, in demselben bedeckten Tiegel, um durch Vertheilung des Sauerstoff, des rothen Eisenoxydes auf das regulinische Eisen das unvollkommne Oxyd zu bilden, 1 Stunde in einer ans Weißglühen gränzenden Rothglühehitze gehalten.

Nach

Nach dem Erkalten fanden sich die Nägel mit einer ziemlich dicken Rinde überzogen, welche aus reinem unvollkommnen Eisenoxyd zu bestehen schien, sich durch leichtes Klopfen absondern, zu einen feinen grauschwarzen Pulver zerreiben ließ und mit Salzsäure behandelt, sich völlig ohne die mindeste Gasentwickelung auflösete.

Eine solche Auflösung dieses Oxydes wurde noch mit einigen Gran des letztern einige Minuten gekocht und die Auflösung vom Unaufgelösten abgesondert, wobei sich dann zeigte, daß letzteres einen großen Theil rothes Oxyd enthielt, wovon sich auch noch aus der Auflösung selbst durch Zusatz einer kleinen Menge Aetzammonium nach dem Umschütteln etwas absonderte, zum Beweise, daß dieses Oxyd ebenfalls rothes in seiner Mischung enthalte, obschon dieses durch die Farbe nicht leicht zu erkennen war.

Ich sahe mich daher genöthiget, zu der gewöhnlichen Gewinnung des schwarzen Oxyds, vermittelst des Hinstreichens von Wasserdämpfen über glühendes Eisen, welche ich deswegen nicht eher gewählet hatte, weil sie mir zu wenig Ausbeute zu geben schien, meine Zuflucht zu nehmen. Das auf diesem Wege erhaltene lieferte durchs Reiben ein dunkelschwarzes, kaum etwas ins Grauliche fallendes Pulver, welches sich bei schicklicher Prüfung wie völlig reines unvollkommnes Eisenoxyd verhielt.

II. 100 Gran davon wurden in einem geräumigen Glase mit 4 Unzen reiner Salpetersäure von 1,265 Eigenschwere zum Sieden gebracht. Nachdem das Ganze 3 Stunden darin erhalten worden und keine weitere Verminderung des Oxyds bemerkt werden konnte, so wurde die noch 2 Unzen betragende bräunlichrothgelbe Flüßigkeit, welche einige geringe Flocken von rothem Eisenoxyd enthielt, von dem noch unaufgelösten schwarzen Oxyd abgegossen, und letzteres wiederum mit 2 Unzen Säure 3

Stunden gekocht. Die wie die vorige beschaffene Auflösung wurde ebenfalls abgegossen, und durch gleiche Behandlung mit ½ Unze Salpetersäure binnen ½ Stunde der Rest von schwarzem Oxyd aufgelöst. Während der ganzen Arbeit konnte keine merkliche Entwickelung von rothen Dämpfen bemerkt werden, und dieses war nicht zum Verwundern, da die Auflösung so langsam von Statten ging, auch, wie sich ergeben wird, bei der Verwandelung des schwarzen Oxyds in rothes keine große Menge Sauerstoff aufgenommen wird, folglich auch die Menge der zerlegten Salpetersäure gering seyn muß. Die entstandene Auflösung wurde nun auf die Anfangs angegebene Art eingetrocknet und der Rückstand ¼ Stunde roth geglüht. Nach dem Erkalten fanden sich an rothem Oxyd 110 Gran.

Um das eben erhaltene Resultat zu sichern, wurden abermahls 100 Gran desselben, höchst fein gepülverten, Oxydes gleich Anfangs mit 6 Unzen jener Salpetersäure zum Sieden gebracht. Der sehr weit getriebenen Zertheilung und der auf einmahl zugesetzten großen Menge Säure war es wahrscheinlich zuzuschreiben, daß die Auflösung dieses Mahl schon in 2½ Stunden vollendet wurde. Durch Eindicken bis zur Trockne und Glühen auf die schon oft erwähnte Art wurden wiederum 110 Gran schön braunrothen Oxydes erhalten. — In einem dritten Versuche wurde jene Menge Oxydul mit 5 Unzen Salpetersäure behandelt, jedoch das Sieden weniger lebhaft unterhalten; nach 3 Stunden fand sich das Oxyd bis auf eine Spur aufgelöst, welche es bei noch gelinderm Sieden wahrscheinlich auch gewesen seyn würde und durch Zusatz von ½ Unze Säure und ¼stündiges Sieden ganz verschwunden. Die Flüßigkeit war gelbbraun, ins Röthliche fallend, und obwohl sie Syrupsconsistenz besaß, hatte sich nach 12stündigem Hinstellen an einem kühlen Orte doch nichts ausgeschieden. Wie vorhin behandelt

wurden abermahls 110 Gran braunrothes Eisenoxyd erhalten.

Diese gänzliche Uebereinstimmung der 3 Versuche lässet uns mit Sicherheit annehmen, daß das Eisenoxydul oder das schwarze Oxyd aus 77,46 Eisen und 22,54 Sauerstoff bestehe, denn 142 : 100 = 110 : 77,46.

Aus den eben erzählten Versuchen ergiebt sich zugleich ein Resultat, das jedem Chemiker, wie mir, sehr auffallend seyn wird, nämlich: daß das Eisenoxydul sich so sehr schwierig in der Salpetersäure auflöset, dazu so vieler Säure und eines so anhaltenden Siedens bedarf; da doch das regul. Eisen so heftig davon angegriffen und schnell aufgelöst wird, was man folglich noch eher bei dem bereits etwas oxydirten hätte erwarten sollen. Mir ist nicht bekannt, daß diese Erscheinung bereits von Jemand angemerkt worden *). Durch die Cohäsion der Theilchen des schwarzen Oxyds kann wohl diese Schwerauflöslichkeit in der Salpetersäure nicht hinreichend erklärt werden; da bekanntlich die Theilchen des regulinischen Eisens unter sich weit stärker zusammenhängen. Außer dieser großen Schwerauflöslichkeit ist auch die angezeigte lange dauernde Unveränderlichkeit desselben in Berührung mit einer so großen Menge siedender Salpetersäure, ohne daß es in rothes übergeht, merkwürdig und auffallend.

12. Um das im vorigen Paragraph aufgestellte Resultat über das Oxydationsverhältniß des Eisenoxyduls noch auf einem andern directen Wege zu bestättigen, wurde eine sehr genau gewogene Menge spiralförmig gewundener Eisendraht in dem bekannten Wasserzerlegungsap-

*) Bei der Essigsäure und der Weinsteinsäure (oder dem Weinsteinrahm bei Bereitung der Stahlkugeln) zeigt sich dieselbe Erscheinung. G.

parat rothglühend gemacht und 2 Stunden lang ununterbrochen Wasserdämpfe darüber getrieben. Nach Erkaltung der Gefäße fand sich der Draht mit einen Ueberzug von krystallinisch glänzendem schwarzen Oxyd überzogen, ohne daß die geringste Spur von rothem Oxyde zu bemerken war. Es fand sich am Ganzen eine Zunahme genau von 105 Gran. Der Draht wurde nun mit Behutsamkeit von seinem Ueberzug möglichst befreiet. Jetzt wieder gewogen fand sich solcher 450 Gran weniger schwer, und soviel betrug auch das schwarze Oxyd, bis auf ein Geringes, das beim Absondern durch Umherspringen verloren gegangen war. Da nun diese 450 Gran 105 Gr. Sauerstoff als die Zunahme des Ganzen enthielten, so folgt daraus: daß 100 Gran schwarzes Oxyd 23,31 Gr. Sauerstoff enthalten: ein Resultat, welches nur um $\frac{1}{4}$ Procent von den Resultaten der vorigen 3 Versuche abweicht, ist gewiß geeigenschaftet, die Richtigkeit der ersten noch mehr zu bekräftigen; und wahrscheinlich würde auch dieser Unterschied noch unbedeutender seyn oder ganz verschwinden, wenn es möglich wäre, auch den dünnen Ueberzug von schwarzem Eisenoxyd, welcher nach Absonderung der Rinde das metallische Eisen noch deckt und in den Fugen der Drahtfäden noch sitzt, ganz abzusondern. Uebrigens leidet es wohl keinen Zweifel, daß man sich der Wahrheit in dieser Bestimmung gewiß sehr nähern werde, wenn man als Mittelzahl unserer Versuche den Sauerstoffgehalt zu 0,23, den Gehalt an Eisen zu 0,77 annähme.

III. Nähere Prüfung des Verhaltens des vollkommnen Eisenoxydes in höhern Hitzgraden.

13. 100 Gran des in den vorigen Versuchen gewonnenen schön braunrothen Eisenoxydes wurden 1 Stunde in einem genau abgewogenen Schmelztiegel von hessischer

poröser Masse lebhaft roth geglüht. Nach dem Erkalten fand sich die Masse in einen kleineren Raum zusammengesintert, violettbraun, hier und da krystallinisch; übrigens zeigte sich nicht die mindeste Abnahme am anfänglichen Gewicht. Durchs Reiben zu feinem Pulver bekam die Masse ihre vorige schöne braunrothe Farbe nicht wieder, sondern sie wurde bloß etwas heller. Es ergiebt sich also hieraus ebenfalls, daß durch mechanische Verhältnisse Farbenveränderungen an einen Körper hervorgebracht werden können, wenn schon das chemische Verhältniß seiner Bestandtheile unverändert bleibt.

14. 100 Gran unsers rothen Eisenoxyds wurden in einen abgewogenen hessischen Schmelztiegel gethan, dieser in einen größern gestellt, hierauf mit einem kleinern überstülpt, und endlich noch das Ganze, zur Abhaltung jedes Theilchens Asche oder Schmutz mit einen großen Schmelztiegel bedeckt. Diese Vorrichtung wurde nun vor dem Gebläse gegen ¾ Stunden einer Weißglühhitze ausgesetzt, wobei die Unterlage zu Glas schmolz. Bei nachheriger Untersuchung fand sich ein Verlust genau von 3 Gran; das Oxyd sahe stahlgrau und metallisch glänzend aus, war dem Magnete in allen Theilchen sehr folgsam, und lieferte durchs Reiben ein grauschwarzes, kaum merklich ins Rothe schielendes, Pulver. In einer Unze Salzsäure aufgelöst bildete sich eine gesättigt braunrothe Auflösung; aus der sich durch theilweise Fällung vollkommnes Eisenoxyd absondern ließ. In diesem, in der Weißglühehitze angestellten, Versuche war also fast gegen die Hälfte des vollkommnen Eisenoxydes zu unvollkommnem zurückgeführt worden, und ohngeachtet noch mehr als die Hälfte von ersterem in dem Rückstande vorhanden war, so wurde solche dennoch sehr lebhaft vom Magnete angezogen; zum Beweise, daß man aus der Folgsamkeit gegen dem Magnet auf die völlige Abwesenheit des vollkommnen Eisenoxyds nicht unbedingt schließen dürfe. Der Tiegel, in

welchem das Oxyd während der Erhitzung unmittelbar befindlich gewesen war, hatte äußerlich keine Veränderungen erlitten; allein inwendig war derselbe mit einem stahlgrauen metallischen Ueberzuge größtentheils bedeckt. Da das Oxyd in so vielen Schmelztiegeln eingeschlossen war; so kann man wohl nicht annehmen, daß die Zurückführung vom rothen zum schwarzen Oxyd durch die Einwirkung von Kohlenstoff bewirket worden sey, sondern es ist wohl nur der hohen Temperatur zuzuschreiben. Ob dieses auch der Fall mit der von Proust beobachteten völligen Reduction des Eisenoxyds zu regulinischem Eisen im Porcellanofen sey (Journal de Physique, Fevr. 1802. und Scherer's Journal, Bd. 10. S. 113.), ist wohl möglich, aber doch noch etwas zu bezweifeln. Diese Versuche haben uns also belehrt, daß beim Glühen des vollkommnen Eisenoxydes nur alsdann Verwandelung in schwarzes Statt finde, wenn ein Hitzgrad angewandt wird, der bis zum Weißglühen geht: daß man aber bei selbst starkem und anhaltenden Rothglühen nichts davon zu befürchten habe, und es ergiebt sich daraus, daß hierin keine Quelle liegen kann, welche die vorhin über die Oxydationsverhältnisse der beiden Oxyde gezogenen Folgerungen, wegen des angewandten Glühens, hätte unsicher machen können *).

15. Ohne Zweifel würde die Reduction des Eisenoxydes in dem vorigen Versuch, bei längerer Dauer desselben, noch weiter gegangen seyn. Um dies zu erfahren wurde der Versuch in derselben Vorrichtung mit gleicher Menge Oxyd wiederholt, so, daß 1¼ Stunde lang ein ununterbrochenes durch einen mit dem doppelten Gewicht

---

*) Man vergl. über das Verhalten des rothen Eisenoxydes im Feuer, nach Verschiedenheit der Gefäße, Proust im N. allgem. Journ. d. Chem. Bd. 6. S. 411—412. und Berthollet in diesem Journale, Bd. 1. S. 187. G.

beschwerten Doppelbalg bewirktes Weißglühefeuer angewandt wurde. Der kleine Tiegel hatte einen Verlust von $6\frac{1}{2}$ Gr. erlitten; das rückständige Oxyd war von zweierlei Beschaffenheit: das untere war völlig geflossen, von fast ebenem Bruche, stahlgrau, metallisch glänzend; das obere war nur unvollkommen geflossen, in der Mitte auf frischen Bruch ziemlich löcherig, von stahlgrauer, merklich ins Röthliche fallender, Farbe, auf der Oberfläche krystallinisch, und zeigte sich schon durch die Farbe als ein Gemische von vollkommnen und unvollkommnen Oxyde, wie auch die nähere Untersuchung lehrte. Der Tiegel fand sich inwendig ziemlich angegriffen, so, daß sich hier und da Gruben darin befanden und an einigen Punkten die flüssige Masse im Begriff gestanden hatte, den Tiegel zu durchbohren. Da nach obigen Resultaten 100 Gran rothes Eisenoxyd gleich sind $90\frac{10}{11}$ unvollkommnen Oxyde, weil 100 Gran schwarzes Oxyd 110 Gran rothes lieferte, so folgt daraus, daß auch im gegenwärtigen Versuche noch nicht alles vollkommne Oxyd zersetzt worden sey, denn dann hätten sich anstatt $6\frac{1}{2}$ Gran 10 Gran Verlust zeigen müssen. Man sieht demnach hieraus abermahls, welches Hitzgrades das vollkommne Eisenoxyd bedarf, um in den unvollkommnen Oxydationszustand zurückgeführt zu werden.

IV. Versuche zur nähern Prüfung des Verhaltens des Eisens und seiner Oxyde zur Salpetersäure.

16. Ich habe schon oben bei Gelegenheit der Oxydations-Versuche von dem Verhalten der Salpetersäure zum Eisen gesprochen, jetzt will ich diesen Gegenstand noch mehr ins Licht setzen. Ich übergoß 100 Gran Eisenfeile in einem hinreichend großen Glase mit 1 Unze destillirtem Wasser, und that dazu unter beständigem Umschütteln 1 Drachme Salpetersäure von 1,265 spec. Gew. Nach

einigen Minuten zeigte sich schon eine Auflösung von schmutzig grüner Farbe, aus welcher reine Alkalien ein unvollkommnes Eisenoxyd ausschieden. Ich goß die Hälfte der Auflösung in ein anderes Gläschen ab, und sah darin nach 24 Stunden eine große Menge gelbbraunes Pulver abgesondert; die andere Hälfte blieb mit dem noch unaufgelösten Eisen in Berührung. Auch aus letzterer Flüßigkeit hatte sich nach 24 Stunden gelbbraunes Pulver geschieden, und das regulinische Eisen am Boden war zum Theil in unvollkommnes Eisenoxyd von blauschwarzer Farbe verwandelt. Es bestättiget sich also hierdurch Proust's und Davy's Erfahrung, daß nämlich das unvollkommne Eisenoxyd mit der Salpetersäure in Verbindung treten kann; nur muß diese sehr verdünnt seyn, und jede Erhitzung dabei vermieden werden. Allein diese Verbindung ist von keiner langen Dauer, da das Eisen sich in kurzer Zeit nach und nach vollkommen oxydirt. Noch mehrere andere Versuche gaben mir das Resultat: daß mit **sehr verdünnter Salpetersäure, bei Vermeidung aller Erhitzung und Gasentwickelung eine Verbindung von unvollkommen oxydirtem Eisen mit Salpetersäure entstehe, bei Anwendung von Wärme oder concentrirter Säure hingegen salpetersaures vollkommenes Eisenoxyd.** Jetzt werden wir uns mehrere, diese Auflösung begleitende Erscheinungen erklären können. Das salpetersaure Eisenoxydul läßt einen Niederschlag fallen, weil die Säure zur Auflösung des unterdessen stärker oxydirten Eisens nicht hinreicht. Die gesättigte Auflösung des salpetersauren vollkommnen Eisenoxyds, wenn sie mit regulinischem Eisen in Berührung bleibt, trübt sich nach und nach durch Absonderung eines gelbbraunen, ins Rothe fallenden Satzes, wobei sich immer salpetrigsaure Dämpfe entwickeln; erfolgen diese nicht weiter, so nimmt der Niederschlag, bei noch vorhandenem Eisen,

nach und nach eine schwarzbraune und endlich schwarze Farbe an, und die überstehende Flüßigkeit enthält kaum noch eine Spur von salpetersaurem Eisenoxyde. Die nähere Untersuchung des abgesonderten Satzes gab mir über die gedachten Erscheinungen noch weitere Aufklärung: er besteht nämlich in neutralem salpetersaurem Eisenoxyde, oder in salpetersaurem Eisenoxyd, mit Ueberschuß von Oxyd; der zuletzt entstehende schwarze hingegen in Oxydul. Es folgt hieraus 1. daß das salpetersaure Eisenoxyd zu seinem Bestehen freier Säure bedürfe, und letztere bei der Berührung der Auflösung mit noch unaufgelöstem Eisen absorbirt werde, wodurch nun das Eisenoxyd mit weniger Säure niederzufallen genöthiget wird; 2. daß, wenn die hier bemerkte Zerlegung vollendet ist, durch Vertheilung des Sauerstoffs des Eisenoxyds und weitere Zersetzung des kleinen Antheils damit verbundener Säure der gefällten salpetersauren Verbindung auf das damit in Berührung gebliebene Eisen schwarzes Oxydul erzeugt werde.

17. Schon oben (2.) bemerkte ich, daß die salpetersaure Auflösung des rothen Oxydes sich erst bei anfangender Säureentwickelung zu trüben anfing. Ich mußte daher auf den Gedanken kommen, daß hier die Hitze denselben Erfolg bewirke, wie dort das regulinische Eisen. Es wurde deshalb eine von 100 Gran Eisen erhaltene höchst oxydirte salpetersaure Auflösung schnell bis zum Dickwerden verdunstet und nach dem Erkalten mit 4 Unzen Wasser übergossen, wodurch sich über einer ziemlichen Menge unaufgelöst bleibenden Satzes eine braunrothe Auflösung bildete. Das Unauflösliche wurde genau ausgewaschen und getrocknet, in welchem Zustande es hellbraunroth aussahe, hierauf wie folgt geprüft:

a. Etwas davon in einem engen Gläschen bis zum Glühen erhitzt, entwickelte eine nicht unbedeutende Menge rother Dämpfe, und es blieb schön hell braunrothes Eisenoxyd zurück;

b. In Wasser war es fast unauflöslich, nur eine Spur schien sich aufgelöst zu haben;

c. In einer hinreichenden Menge mäßig concentrirter Salpetersäure lösete es sich leicht auf, besonders bei mäßigem Erwärmen; war die Säure sehr überschüssig, so erschien die sonst mehr oder weniger gesättigte braunroth gefärbte Auflösung fast wasserklar, in der Hitze aber bräunlichroth.

Der Erfolg dieser Versuche zeigte also, daß die obige Vermuthung gegründet sey, und der auf beiderlei Art abgesonderte Satz einerlei Beschaffenheit habe.

18. Um mich von dem Erfolg einer **langsamen** Verdunstung des salpetersauren Eisenoxydes zu unterrichten, wurde eine möglichst gesättigte Auflösung davon, die sowohl durch theilweise Zerlegung vermittelst Verdunstung, als durch Digeriren mit regulinischem Eisen und Abfilterung von den Niederschlägen von überschüssiger Säure befreiet worden, einer sehr langsamen Verdunstung bei mäßiger Wärme in flachen Porcellanschalen ausgesetzt. Es bildeten sich hierdurch von auf beiderlei Art erhaltenen, syrupartige, schön braunroth gefärbte Rückstände, die erkaltet gerannen, und durch Anziehung der Feuchtigkeit aus der Luft bald wieder flüßig wurden, ohne einen Rückstand zu lassen. Beide wurden aufs Neue einer etwas größern Wärme ausgesetzt, wobei sich etwas Säure verflüchtigen konnte, und nun blieb bei der Auflösung mit Wasser etwas zurück, welches durch Zusatz von etwas Salpetersäure wieder verschwand. Durch sehr viel freie Salpetersäure wurde die Auflösung so verändert, daß die in der mittlern Temperatur braunroth oder braungelb, ins Röthliche fallend, gefärbte Auflösung fast wasserklar erschien.

Der Erfolg dieses Versuchs lehrt uns also, wie man zu verfahren habe, um salpetersaures Eisen zur Trockne zu verdunsten, ohne es zu zerlegen, und daß das Verhal-

ten des salpetersauren Eisenoxydes mit dem des salzsauren parallel gehe *). Dieselbe Gleichheit des Erfolgs findet Statt, wenn man eine der erwähnten salpetersauren Auflösungen mit vielem Wasser, z. B. mit 30 Theilen verdünnt; die Flüßigkeit bleibt lange Zeit völlig ungetrübt; bei langsamer Verdunstung aber erfolgt allmählig Trübung und Absonderung von neutralem salpetersaurem Eisenoxyd, und es wurde also hier, wie bei dem salzsauren Eisenoxyde, durch die Wasserdämpfe ein Theil der zur Auflöslichkeit der salpetersauren Eisenverbindung nöthigen freien Säure verflüchtigt.

19. Wir haben jetzt das Verhalten des regulinischen Eisens in der Salpetersäure, des schwarzen Oxydes zu derselben und die bei ihrer Verbindung eintretenden Erscheinungen kennen gelernt. Wir wollen uns nun noch mit dem des rothen Oxydes beschäfftigen, das man darin bekanntlich, wenn nicht völlig unauflöslich, so doch sehr schwerauflöslich gehalten hat. — Rothes Eisenoxyd, das aus Salpetersäure durch Aetzkali, und zwar, zur Fortschaffung aller Salpetersäure, im Uebermaß, gefället worden, wurde nach dem Auswaschen mit genugsamer Salpetersäure von 1,265 Eigenschwere übergossen: es erfolgte nach einigem Schütteln und leichtem Erwärmen die vollständigste Auflösung. Derselbe Erfolg fand Statt bei Verdünnung der erforderlich gewesenen Säure mit drei Mahl so viel Wasser, doch langsamer.

Eben so wurden 50 Gran geglühetes feinzerriebenes rothes Eisenoxyd mit 1 Unze derselben Salpetersäure 12 Stunden in der mittlen Temperatur der Luft in Berührung gelassen und abwechselnd geschüttelt. Die Fällung, die hierauf in einem hell abgegossenen Antheile dieser Flüßigkeit durch Ammonium bewirkt wurde, zeigte, daß auch

---

*) S. Neues Berlinisches Jahrbuch für die Pharmacie, Bd. 4. S. 175 fg. G.

bei dieser Temperatur das Eisenoxyd nicht völlig unauflöslich sey. Jetzt wurde das Gemenge zum Sieden gebracht, und darin bis zur Verdunstung der Hälfte der Säure gelassen. Es hatte sich hierdurch eine Auflösung gebildet, die noch heiß bräunlich rothgelb aussahe, und erkaltet eine blaßgelbe Farbe annahm. Durch Aetzammonium entstand darin ein so starker Niederschlag, daß die ganze Flüßigkeit undurchsichtig und mäßig dick wurde.

Als demselben Gemenge noch 4 Unzen Wasser zugesetzt worden, entstand durch 12stündiges Stehen keine merkliche Auflösung; denn etwas davon mit Aetzammonium gemischt blieb fast ungetrübt. Durch 1stündiges Sieden des Gemenges, wobei das Wasser immer ersetzt wurde, war der Erfolg der Auflösung kaum merklich größer.

Aus den Resultaten der letzten 3 Versuche geht hervor, daß die Auflöslichkeit des rothen Eisenoxydes in geradem Verhältnisse mit der Concentration der zur Auflösung angewandten Salpetersäure, der Erhöhung der Temperatur und der Dauer derselben, so wie im umgekehrten mit der Cohäsion der Theilchen des Oxydes stehe; das also mit Rücksicht auf diese Umstände, selbst mit geglühetem eine salpetersaure Auflösung gebildet werden könne, so wie eben dadurch die Absonderung von Substanzen, die mit dem rothen Eisenoxyd gemischt und in verdünnter Salpetersäure auflöslich sind, vermittelst letzterer leicht und fast vollständig, veranstaltet werden kann. Die große Schwerauflöslichkeit des geglüheten rothen Eisenoxydes liegt ohne Zweifel mit in der größern Cohäsion, die seine Theilchen durchs Glühen erhalten, da es im frisch gefälleten Zustande so leicht auflöslich ist; immer aber dürfte sie wohl einen andern Grund haben, als die ebenfalls so große Schwerauflöslichkeit des schwarzen Oxydes (11.).

V. Ueber das Verhalten der Schwefelsäure zu dem vollkommenen Eisenoxyde.

20. Bei Gelegenheit meiner Analyse des Magneteisensteins von Suhl (s. oben S. 108 fgd.) fand ich ein Salz, welches sich als eine Verbindung von Schwefelsäure und vollkommnen Eisenoxyd zu erkennen gab, und das ich wegen der gänzlichen Abweichung von den dieser Verbindung bisher zugeschriebenen Eigenschaften einer weitern Untersuchung werth hielt. Es wurde dazu einer zum Sieden gebrachten Auflösung von 1 Unze grünem schwefelsauren Eisen in gleichviel Wasser in kleinen Portionen so lange reine Salpetersäure von 1,200 Eigenschwere hinzugefügt, als noch Aufwallen und Entwickelung rother Dämpfe erfolgten, und noch etwas davon unzerlegt dabei blieb, wozu 6 Drachmen verbraucht wurden. Es sonderte sich dabei eine gute Menge eines hellgelbbraunen Satzes ab, welcher wohlausgesüßt und getrocknet eine dunkelgelbbraune, ziemlich zusammenhängende Masse bildete, die gepülvert fast zimmtbraun aussahe und 30 Gran betrug. Sie ergab sich bei der Untersuchung als ein neutrales schwefelsaures Eisenoxyd, oder als schwefelsaures Eisenoxyd mit Ueberschuß an Oxyd, und wurde sonst für Eisenoxyd gehalten, wie schon Thenard (Neues allgemeines Journal der Chemie, Bd. 5. S. 600 fg.) erwähnt, der sie Sulfate de fer rouge nennt. Die davon abgesonderte, 2 Unzen betragende, schön gesättigt rothbraune Flüßigkeit setzte, als von dem Absüßewasser noch 5 Unzen hinzugekommen waren, noch eine ziemliche Menge eines feurig hell ochergelben, feinpulverigen, schwach zusammenhängenden Niederschlags ab, der getrocknet gegen 12 Gran betrug, und sich von gleicher Beschaffenheit, als der vorige, erwieß.

Die durchs Filter davon hell abgesonderte Auflösung wurde in einem flachen Porcellanschälchen dem Verdunsten ausgesetzt. Gleich beim Heißwerden, noch vor dem Sie-

den, sonderte sich noch ein guter Antheil eines solchen Niederschlags ab, welcher sich aber beim fernern Eindicken größtentheils wiederauflösete. Der scharf ausgetrocknete Rückstand war blaß röthlichgelb, zog schnell die Feuchtigkeit der Luft an, erschien dann gesättigt rothgelb, und zerfloß endlich zur dicken Zuckersaftsform. Etwas davon bildete mit Wasser eine röthlichgelbe Auflösung, die durch einige Tropfen Schwefelsäure im Augenblick völlig ungefärbt erschien, und nun verdunstet eine gelblichweiße Salzmasse lieferte, die ebenfalls die Feuchtigkeit der Luft anzog, und mit Schwefelsäure übergossen auf der Oberfläche ungefärbter wurde. Ich nahm jetzt den größern Theil der abgedampften Salzmasse ½ Unze schwer, übergoß solche mit 1 Drachme Schwefelsäure und erhitzte sie, wodurch binnen einer Viertelstunde das Ganze eine dicke, vollkommen milchähnliche Masse bildete. Zur Absonderung der entstandenen weißen Substanz setzte ich jetzt 1½ Unze Wasser zu; allein nach einigem Umschütteln lösete sich alles zu einer fast ungefärbten Flüßigkeit auf, und die Absicht war vereitelt; die Auflösung wurde daher in einem Glase verdunstet und bis zur Verjagung der überschüssigen Säure erhitzt. Wegen des dabei durch Verspritzen erlittenen Verlustes erhielt ich nur 1 Drachme eines schmutzig weißen Pulvers, welches folgende Eigenschaften besaß:

1) 1 Gran davon mit 6 Unzen destillirtem Wasser ½ Stunde geschüttelt blieb unaufgelöst; auch bei viertelstündigem Sieden blieb das Pulver unaufgelöst, aber seine weiße Farbe machte einer zimmtbraunen Platz. Die davon abfiltrirte Flüßigkeit röthete das Lackmuspapier stark, blieb aber von blausaurem Kali unverändert; 2) es war völlig geschmacklos; 3) etwas davon wurde mit Wasser gewaschen und dann mit Aetzammonium gerieben und geschüttelt, das es schnell hell röthbraun, ins Gelbbraune fallend, färbte. Die abfiltrirte Flüßigkeit gab mit salz-

saurem Baryt einen häufigen Niederschlag, der in Salzsäure unauflöslich war. Diese Erscheinungen gaben jene Substanz als eine Verbindung von rothem Eisenoxyd und Schwefelsäure zu erkennen; 4) Salzsäure löste es in der Wärme mit schön dunkel rothgelber Farbe auf, ohne daß sich dabei schwefelige Säure entwickelte; 5) wurde etwas davon mit nur 2 bis 3 Mahl so viel Wasser geschüttelt, so entstand eine blaß röthlichgelbe Auflösung über einem weißen pulverigen Rückstande, der sich nun in vielem Wasser nicht weiter auflöste, aber wohl, wenn Schwefelsäure zugesetzt wurde; 6) Als 10 Gran davon mit Wasser erwärmt und allmählig 3 Tropfen concentrirter Schwefelsäure zugesetzt worden, bildete sich keine rothe oder rothgelbe, sondern eine nur kaum merklich gefärbte Auflösung, welche verdunstet einen weißen, trocknen, sehr eisenhaft und sehr sauer schmeckenden Rückstand gab, der sich in Wasser leicht auflöste, an der Luft zerfloß, und eine kaum etwas ins Gelbliche schielende Auflösung bildete.

Aus diesen Versuchen ergiebt sich die Bildung eines eignen weißen schwefelsauren Salzes, welches das Eisen als vollkommnes Oxyd enthält, durch mehr oder weniger freie Schwefelsäure in Wasser mehr oder weniger auflöslich wird, sonst aber, bei großer Menge desselben, darin unauflöslich ist, und davon, besonders durchs Sieden zerlegt wird, wobei sich neutrales schwefelsaures Eisenoxyd abscheidet (1.), bei kleiner Menge desselben aber eine Theilung erleidet (5.). Es entsteht nun die Frage: Wie dieses Salz bei der Behandlung des gewöhnlichen rothen schwefelsauren Eisenoxyds mit der concentrirten Schwefelsäure entstehe? Geschieht dies, indem noch Säure hinzutritt? Dieses ist deshalb nicht wahrscheinlich, weil eben durch Zusatz von weniger Säure dieses unauflösliche Salz in Wasser auflöslich wird, und nun durchs Verdunsten ein leicht auflösliches, weißes Salz gebildet wird. Eben

so wenig berechtigen die Erscheinungen, anzunehmen, daß das rothe Oxyd durch den Einfluß der Säure in der Hitze noch stärker oxydirt werde. Man muß daher noch mehrere Erfahrungen zur Aufklärung dieses Gegenstandes machen.

Vielleicht ist dieses Salz mit demjenigen, dessen Van-Mons in einem Briefe an Rink erwähnte (Gehlen's N. allg. Journ. der Chemie, Bd. 5. S. 344.), übereinstimmend *).

Uebersicht der in dieser Abhandlung befindlichen Resultate.

1. Es giebt nur zwei bis jetzt bekannte Oxydationsstufen des Eisens: die, auf welcher es schwarz erscheint und

---

*) Van-Mons sagt in seinem Journal de Chimie et de Physique, T. VI. p. 280. Anm. von dieser Substanz Folgendes: „Es giebt in diesem Departement, in der Gegend von Jodogne, ein Eisenvitriolerz in dicken krystallischen, vollkommen durchsichtigen und ungefärbten Massen, die man dem Ansehen nach für Glaubersalz nehmen würde. Die Erde, welche dieses Salz umgiebt, besteht in dem nicht mit der Luft in Berührung befindlichen Theile fast ganz aus schwarzem Eisenoxyde. Kaustische Alkalien, in nicht zu großer Menge zugesetzt, fällen gräuliches Oxyd daraus. Das Salz selbst wird, nach der Auflösung, an der Luft grün, und Alkalien fällen es sodann mit der gewöhnlichen Farbe. Mein Mitbruder De Roover, der mich mit diesem Salze bekannt machte, hat davon Massen von mehreren Pfunden erhalten."

Diesen Beobachtungen nach scheint also dieses Salz von dem von Herrn Rink (s. am angez. Orte) und Herrn Bucholz gefundenen verschieden zu seyn. Ersterer aber hat seine Versuche fortgesetzt, und dieses weiße schwefelsaure Eisenoxyd in schönen vollkommen farbenlosen, an der Luft trocken bleibenden Krystallen erhalten, mit einem Antheile davon er mich beschenkt hat, die ich aber jetzt nicht bei mir habe, um ihre Form bestimmen zu können. Hoffentlich wird Herr R. seine weitern Beobachtungen dem chem. Publikum mittheilen. G.

und Eisenoxydul, oder unvollkommnes Eisenoxyd, und die, auf welcher es braunroth erscheint und Eisenoxyd, oder vollkommnes Eisenoxyd, genannt wird: alle andere angenommnen Oxydationszustände sind nicht in der Wirklichkeit gegründet, sondern die Substanzen, die man als eigene Oxyde ansahe, waren entweder Verbindungen dieser Oxyde mit Säuren, oder Gemische der aufgeführten 2 Oxyde in mancherlei Verhältnissen.

2. Das Eisen nimmt, wenn es auf ein oder die andere Weise in Oxydul übergeht auf 100 Theile zwischen 29 und 30 Theile Sauerstoff auf; 100 Theile Oxydul enthalten folglich 77 Eisen und 23 Sauerstoff. Beim Uebergang zum Oxyd nehmen 100 Theile Eisen genau 42 Theile Sauerstoff auf; wodurch sich für 100 Theile $70\frac{1}{2}$ Eisen und $29\frac{1}{2}$ Sauerstoff ergeben, und 100 Theile Oxyd gleich sind $90\frac{10}{11}$ Oxydul; oder $70\frac{1}{2}$ Eisen geben $90\frac{10}{11}$ Oxydul und erfordern noch $9\frac{1}{11}$ Sauerstoff, um zu 100 Theilen Oxyd zu werden.

3. Das Eisenoxyd wird durch einen hinreichend starken Hitzgrad, des Weißglühens, zum Oxydul zurückgeführt, durch Rothglühen aber in seiner Natur nicht verändert, obwohl die Farbe bisweilen verändert wird.

4. Es gewährt kein sicheres Resultat, wenn das Eisenoxyd durch Erhitzung mit reduzirenden Mitteln, als Kohle, Fett u. s. f. zum Oxydul zurückgeführt werden soll; denn es wird entweder wirklich regulinisch, oder es bleibt neben dem Oxydul noch Oxyd, oder aber es befinden sich alle 3 Substanzen zugleich beim Producte. Es giebt höchstens ein Mittel zu einer sehr schwankenden Schätzung des Gehalts an Oxydul ab.

5. Durch das Erhitzen des Oxyduls mit Aetzkali, bis zum Glühen, wird dessen Uebergang zum Oxyd beschleunigt.

6. Ein Eisenoxyd kann vom Magnete sehr lebhaft angezogen werden und doch noch über die Hälfte vollkommnes Oxyd enthalten.

7. Das Oxydul ist, ganz unsern bisherigen Vorstellungen entgegen, in Salpetersäure sehr schwer auflöslich und hält sich darin lange unverändert, so daß es ein anhaltendes Sieden mit einer großen Menge mäßig concentrirter Säure erfordert.

8. Das Oxyd ist in der Salpetersäure nicht in dem Grade schwer auflöslich, als man gewöhnlich in chemischen Werken aufgeführt findet; sondern man kann durch Sieden mit genugsamer mäßig concentrirter Salpetersäure selbst das geglühete Oxyd in ziemlicher Menge auflösen; nur verdünnte Salpetersäure wirkt kaum merklich darauf. Frisch gefälletes hingegen wird leicht aufgenommen.

9. Das salpetersaure Eisenoxyd ist nur durch einen gewissen Antheil freier Säure in aufgelöstem Zustand darzustellen; wird diese freie Säure durch Verflüchtigung vermittelst zu starken Erhitzens, oder durch Berührung von metallischen Eisen fortgeschafft, so entsteht neutrales, in Wasser höchstschwerauflösliches, salpetersaures Eisenoxyd; welches durch Wiederersatz der Salpetersäure wieder auflöslich wird. Diese unauflösliche Verbindung ist es, welche man gewöhnlich sich aussondern sahe und für reines Oxyd hielt.

10. Durch sehr langsames und behutsames Verdunsten läßt sich die Auflösung des salpetersauren Eisenoxydes allerdings so weit eindicken, daß sie gerinnt, ohne zerlegt zu werden, aber bald wieder durch Anziehung von Feuchtigkeit zerfließt.

11. Das salpetersaure Eisensalz wird durch Verdünnung mit sehr vielem Wasser nur dann zerlegt, wenn es dem Abdampfen ausgesetzt wird, ganz dem von mir beobachteten Verhalten des salzsauren Eisenoxydes ähnlich.

12. Es läßt sich, wenn man sehr verdünnte Säure, ohne alle Erwärmung, anwendet, allerdings eine Verbindung von Oxydul mit Salpetersäure bewirken, wiewohl dieser Zustand von kurzer Dauer ist. Schon nach wenigen Stunden sondert sich das Eisen, stärker oxydirt, beinahe vollständig aus der Flüßigkeit ab. Proust's und Davy's Erfahrungen hierüber finden dadurch ihre Bestättigung.

13. Das Oxyd kann mit der Schwefelsäure mehrere Verbindungen bilden: eine braunrothe auflösliche, eine andere ungefärbte unauflösliche, welche durch mehr Säure wiederum auflöslich wird und dabei ungefärbt ist. Es ist noch nicht ausgemacht, ob diese Abweichungen bloß durch die Verschiedenheit im Säuregehalt bewirkt werden.

14. Endlich so hat sich die Beobachtung dargeboten, daß sich bei der Fällung der grünen Eisensalze durch ätzende Alkalien, besonders Ammonium, ein äußerst auffallender und starker Geruch nach Phosphorwasserstoffgas zeigt, dessen Ursache noch auszumitteln bleibt.

23.

Notizen.

1.

Beschreibung eines Gasometers zur Wasserzusammensetzung mit angebrachtem Hydrostatischen Regulator, um einen gleichförmigen Druck zu erhalten;

von

Jos. Steevens *).

A (Fig. 1. Taf. 7.) ist ein Cylinder von Zinn oder Messing, 3 Fuß 6 Zoll lang und 9 Zoll im Durchmesser haltend, welcher von zwei in der Basis C,C befestigten Säulen B,B getragen wird. D und E sind ein Paar gläserne Flaschen von 11 Zoll Weite und 18 Zoll Höhe. Sie sind durch zwei messingene Ringe, welche etwa einen Zoll breit sind, an der Basis festgemacht. F ist eine Glaskugel von 12 Zoll Durchmesser, welche auf dem Dreifuße m,m ruht; ihr Hals, so wie derjenige der Flaschen D,E, ist mit messingenen Fassungen und Deckeln n,n,n versehen, in deren letzteren die Röhren und Hähne o,h,p,k,q,l,s,i,t eingeschraubt und gehörig befestigt sind. Auf dem Cy-

*) Aus Tilloch's Philosophical Magazine, Vol. XXVII. No. 106. (Febr. 1807.) p. 34—36.

linder A befindet sich eine Lederbüchse, durch welche die metallene, ohngefähr $\frac{4}{18}$ Zoll im Durchmesser haltende, Röhre Y geht, und innerhalb des zinnernen oder messingenen Rohrs G, welches etwa $2\frac{1}{2}$ Zoll weit ist, bis an H herabreicht. Diese Röhre ist in der Lederbüchse beweglich und kann nach Belieben höher oder niedriger gestellt werden, bis der verlangte Druck erhalten wird. h und i sind zwei Röhren, welche aus dem Cylinder A in die Flaschen D und E gehn, und unter den Deckeln derselben umgebogen sind, wie Fig. 2. es bei y darstellt. q ist ein Hahn, durch welchen der Ballon F evacuirt wird. Hinter ihm befindet sich eine Glasröhre, durch welche der Draht b geht, der nahe an das Ende der gekrümmten Röhre kc reicht, und durch den bei der Zusammensetzung des Wassers die Gasarten vermittelst des electrischen Funkens angezündet werden, so wie es Van Marum (Gren's Journ. der Phys. Bd. 5. S 163.) beschrieben hat. Die Gefäße D und E sind mit Hähnen versehen, welche in besonders dazu gemachten Oeffnungen eingekittet werden. Da die Röhren h,i,k,l mit Schraubenplatten festgemacht sind, so können sie leicht weggenommen werden, eben so wie die Deckel n,n,n, welche auf die Hälse so aufgeschroben werden, daß sie völlig luftdicht sind.

Wenn das Gasometer gefüllt werden soll, so füllt man erst den Cylinder A mit Wasser an, schraubt die Lederbüchse auf, und steckt die Röhre Y so durch, daß das Ende H in Einer Horizontale mit dem obern Theile der Stöpsel der Hähne o,p,s,t ist, welche alle offen seyn müssen. Man öffnet nun auch h und i, wodurch D und E gefüllt werden. Jetzt werden h,p,s,i geschlossen, der Gashalter V herbeigebracht, und die Hähne v und z an t und x geschraubt. Oeffnet man diese Hähne, so steigt das Gas aus V in E über; man füllt alsdann V wieder mit dem für D bestimmten Gase, und verfährt wie vorher. Die Gefäße D und E müssen mit einer Scale ver-

sehen seyn, welche die jedesmalige in ihnen enthaltene Gas Quantität in Cubikzollen angiebt. Wenn man den erforderlichen Druck ausgefunden hat, darf man nur die Röhre YH dem gemäß stellen *), den Ballon F evacuiren, und bei dem Versuche übrigens so verfahren, wie Van Marum beschrieben hat.

Man kann die Operation mit diesem Gasometer so lange, als man will, fortsetzen, wenn man D und E mit dem nöthigen Gase während des Versuchs füllt, welches auf folgende Art geschieht: Wenn das Gasbehälter V gefüllt ist, so schraubt man die Hähne v, w, z an u, w, x, so wird das Wasser so lange in V hineinlaufen, bis das Gas genau von derselben Dichtigkeit, wie das in D oder E ist; schließt man nun u, w, v und schraubt v an t, so wird, wenn t, v, x und z geöffnet werden, das Gas aus V in E steigen, ohne den statt habenden Druck zu ändern. Eben so wird das für D bestimmte Gas hineingeschafft.

2.

Beschreibung eines Taschen-Löthrohrs;

von

W. H. Wollaston, M. D. Sec. R. S. **).

Dies Löthrohr besteht aus drei Stücken, welche eins in das andere gesteckt werden können, wie Fig. 3. Taf. 7. zeigt, welche sie in ihrer wirklichen Größe darstellt. Beim

---

*) Der Druck richtet sich nach der Höhe der Mündung H über derjenigen der gekrümmten Röhre y, und bleibt derselbe und in beiden Gefäßen von gleicher Größe ohne Rücksicht auf die Wassermenge in A. Man sehe Journ. für Chemie und Physik, 2. Bd. 4. Hft.

**) Nicholson's Journal of Natural Philosophy, Vol. XV. No. 63. (Dec. 1806.) p. 284—285.

Gebrauche werden sie auseinander gezogen, wie in Fig. 4. vorgestellt ist, in welcher das Ganze auf die Hälfte seiner wirklichen Abmessungen gebracht ist.

Aus Fig. 3. ersieht man, daß die innere Röhre länger als die äußere, und so gemacht ist, daß sie leicht ausgezogen werden mag. Der obere Rand des breiten Endes der äußern Röhre ist auswärts gebogen, um das Rohr bequem mit den Lippen fassen und im Munde erhalten zu können. Fig. 4. zeigt, daß das dünne Endstück schief gestellt wird, etwa unter einem Winkel von 120°, wobei die Absicht ist, der vermittelst desselben angeblasenen Flamme die gehörige Entfernung vom Auge zu geben, so daß das Löthrohr die Function eines längern erfüllt.

Das schiefe Stück selbst besteht aus drei Theilen, von denen der breiteste stärker, als das Uebrige des Löthrohrs, gemacht ist, damit er sich nicht durch häufigen Gebrauch verbiege. Das eine Ende desselben ist verschlossen, in das andere aber ein hölzerner Zapfen eingesetzt, welcher durchbohrt ist, um die Spitze aufzunehmen. Diese kann nöthigenfalls herausgenommen und mit einer feinen Nadel ausgeräumt werden. Das eingesetzte Stück Holz dient, die Mittheilung der Hitze zu verhindern, welche der Hand, womit man das Löthrohr hält, doch beschwerlich fallen könnte.

3.

Entdeckter Betrug;

(ein Schreiben an Tilloch *), Cambridge 22 Febr. 1807.)

Ich schreibe Ihnen, um Sie zu benachrichtigen, daß Sie durch den Brief, von einer Person unterzeichnet, die

*) Tilloch's Philosophical Magazine Vol. XXVII. (Febr. 1807.) p. 82. G.

sich W. Peel *) nennt, hintergangen sind. Der Verf. dieses wenig Witz verrathenden Products macht auf den Titel eines Chemikers Anspruch; allein ich rathe ihm, erst zu erwägen, daß das erste Erforderniß eines Naturforschers die Liebe zur Wahrheit ist. Sollte er noch einmahl über einem Betrug in der Gelehrtenrepublik betreten werden, so werde ich Ihnen seinen Namen senden.

Chem.

4.

Ueber Ritter's Pendelversuche;

(aus einem Schreiben an den Herausgeber;)

von

J. J. Winterl **).

— Unterdessen ist im Cotta'schen Morgenblatte eine Reihe interessanter Versuche zum Vorschein gekommen, welche nun die elegante Welt, für die dieses Blatt geschrie-

---

*) Es sind drei Briefe: man sehe sie übersetzt in diesem Journal, Bd. 2. S. 116 fg. G.

**) Winterl erzählt Beobachtungen. Diese werden ohne Zweifel Hrn. Ritter angenehm seyn: sie werden sich, waren sie richtig, auf jeden Fall an die seinigen anschließen. Andere, wie Herr Maréchaux (Gilbert's Annalen der Physik 1807. Heft 3.), gefallen sich darin, im Voraus gegen eine Sache einzunehmen, und sie, wo möglich, lächerlich zu machen, von der sie doch, nach ihrem eigenen Geständniß, nichts gesehen haben, noch etwas davon wissen, als was ihnen etwa ein guter Freund zuträgt, also elendes Geklätsch; von deren früherer Geschichte auch sie sich höchst wahrscheinlich nicht einmahl (als etwa auch von Hörensagen) unterrichtet haben, denn Herr Maréchaux spricht von einem Bench, der wohl kein anderer als Pennet seyn soll, und von einem Fortis, der in dieser Kunst stark sey, da doch der ganze Fortis lange schon gewesen ist. G.

ben ist, an allen Ecken beschäfftigen: in zwei Gesellschaften (namentlich bei Herrn von Lukats und Hrn. von Smeskal) sahe ich die sämmtlichen Versuche wiederholen. Sie gelangen ohne Ausnahme. Als ich nach Hause kam, nahm ich folgende Versuche vor:

1. Ich hing Schwefelkies (Pyrites crystallinus hexaëdrus L.) an einem ½ Elle langen, in Wasser gut befeuchteten, Faden auf, dessen oberes Ende (um die von der Hand abkommende Bewegung zu unterbrechen) durch eine kurze enge, unbeweglich befestigte Glasröhre ging. Um sich in einer bestimmten Höhe zu erhalten, wurde der Faden über der Glasröhre in einen starken Knoten geschlungen, den ich mit der Hand fassen konnte. Unter den Schwefelkies wurde ein Magnet, ein Silber-, ein Kupferstück, eine aus Zink- und Kupferscheiben erbauete Säule, eine Schale mit Wasser, die flache Hand bis auf die Nähe einer halben Linie, geschoben: ich mogte aber den Knoten lange mit meiner Hand fassen oder frei lassen, es erfolgte keine Schwingung.

2. An die Stelle des Schwefelkieses wurde ein goldener Ring gebunden: es erfolgte aber nach Unterschiebung der genannten Gegenstände eben so wenig eine Schwingung.

3. Ich nahm den Faden aus der Glasröhre und legte ihn um meinen Finger, diesen aber auf zwei unbewegliche Körper, zwischen welchen der Faden mit dem Ring niederhing: die Annäherung der genannten Gegenstände aber konnte diesen nicht aus seiner Ruhe bringen.

4 An dem Rande eines kleinen Loches in einem Tische ließ ich die beiden äußersten Glieder der Finger, welche den Faden hielten, ruhen: der Erfolg war ganz derselbe.

5. Ich hielt mit erhabener Hand den Faden frei: als der Ring in Ruhe war, wurden jene Gegenstände untergeschoben. Nun erfolgten die Schwingungen, Anfangs in Ellipsen, dann in regulairen Kreisen! Sie dauerten

aber fort, nachdem die Gegenstände lange entfernt waren *).

6. Ich wiederholte den vorigen Versuch in der freien Luft, ohne dem Ringe einen Gegenstand unterzulegen: die Schwingungen gingen eben so gut vor sich und zwar nach jener Seite, nach welcher ich es wünschte, ob ich gleich dem Wunsche gar nicht zu Hülfe kommen wollte. War der Arm von langem Halten ermüdet, so waren die Kreise größer und hatten bisweilen einige Zolle im Durchmesser, wenn der Faden lang genug war **).

*) Wohl wie bei jedem Pendel, das, in Bewegung gesetzt, nur allmählig von derselben zurückkömmt. G.

**) Ich benutze diese Gelegenheit, von einigen Beobachtungen des Herrn Bucholz, dessen persönlichen Umgang und Belehrung ich seit Kurzem zu genießen das Vergnügen habe, Nachricht zu geben. Die im Morgenblatt angegebenen Versuche gelangen ihm durchgängig, statt des Schwefelkieses mit gemeinem Schwefel. Die Schwingungen sind bei ihm ausnehmend groß, 6 Zoll und mehr im Durchmesser, und als Hr. Bucholz sich mit Hrn. Dr. Haberle anfaßte und das Pendel über dessen Kopf hielt, betrug der Durchmesser mehr denn 1 Schuh. Knüpfte man den Faden an eine Glasröhre, oder an eine Siegellackstange, so traten keine Schwingungen ein, erfolgten aber, wenn man die Röhre oder die Lackstange nebst dem Faden und der Hand befeuchtete, so wie sie Statt fanden, wenn der Faden, statt an jene Körper, an eine Scheere oder andere Metallstange gebunden war. Die Kreise sind über der flachen Hand von Anfang an vollkommen, so wie man aber die Hand umkehrt und den Rücken derselben unterhält, gehen sie durch die Ellipse in Längenschwingungen über. Hier ist doch in den erwähnten Fällen schwerlich an eine dem Faden mechanisch mitgetheilte Bewegung zu denken. In die freie Luft gehalten kam das Pendel nicht, wie bei Winterl, in Schwingung. Herr Bucholz fand auch, daß er Andern, denen die Versuche erst nicht gelangen, diese Kraft für den Augenblick mittheilen, oder sie in ihnen wecken konnte, so daß sie nachher ihnen immer gelangen. G.

Intelligenzblatt

des

Journals für die Chemie und Physik,

für die auswärtige Literatur.

No. III.

Memorie dell' Istituto nazionale Italiano. Classe di Fisica e Matematica. Tomo primo; Parte prima. Bologna 1806. Presso i Fratelli Masi e Compagno, Tipografi dell' Istituto. (Groß Quart, LXX und 426 S.)

Indice: Dedicazione a Napoleone primo. — Avviso al Lettore IX — XVI.

Estratti:

Memorie:

Afhandlingar i Fysik, Kemi och Mineralogi Utgifne af W. Hisinger och I. Berzelius. Första Delen. Stockholm, tryckte hos Henrik A. Nordström, 1806. (fl. 8.)

Innehåll:

Andra Afdelningen: Mineralogisk Kemi.

V. Undersökning af Cerium, en ny metall ur Bastnäs Tungsten, af Hisinger och Berzelius, 58. — VI. Undersökning af Automoliten, af A. G. Ekeberg, 84. — VII. Undersökning af Spinell från Åker; beskrifven af Hisinger och analytiserad af Berzelius, 99. — VIII. Undersökning af rosenröd syrsatt Manganes från Långbanshyttan; beskrifven af Hisinger och analytiserad af Berzelius, 105. — IX. Undersökning af Pyrophysalithen, af Hisinger och Berzelius, 111. — X. Undersökning af en krumbladig Fältspat från Finbo, af L. Hedenberg, 118. — XI. Undersökning af Adolfsberger Brunnsvatten, af Berzelius, 124. — XII. Undersökning af Porla Källvatten, af Berzelius, 145.

Tredje Afdelningen: Djur-Kemi.

XIII. Försök, at närmare bestämma ordsaken til Benens färgning hos lefvande Djur, som förtära en med Krapp blandad föda, af Berzelius, 156. — XIV. Om Fettsyran, af Berzelius, 171. — XV. Analys af Märg, af Berzelius, 183. — XVI. Benens Analys, af Berzelius, 195. — Tilläggning, 239—240.

Annales du Muséum d'histoire naturelle etc. T. 9ème. L. et LIe Cahier. 1807. IIe et IIIe Cahier.

Analyse de la terre de Vérone, par M. Vauquelin, P. 81. — Suite des récherches sur les os fossiles des environs de Paris, par M. Cuvier, 89. — Notice sur les analyses du Chrômate de fer, et de la variété d'épidote appelée Zoysit, par M. Hauy, 103. — Mémoire sur la léthargie des marmottes, traduit sur le manuscrit italien par M. Deleuze, 106. — Du rut,

par M. Frédéric Cuvier, 118. — Mémoire sur un nouveau genre de coquille de la famille des solénoïdes, par M. Ménard de la Groye, 131. — Sur le cocotier des Maldires, par M. Labillardière, 140. — Extrait d'un mémoire envoyé au Muséum par M. Quéau-Quincy, sur le Palmier qui produit les fruits appelés, Cocos des Maldives, 146. — Suite du mémoire sur les plantes d'ornement, par M. Deleuze, 149. — Suite des recherches sur les os fossiles des environs de Paris, par M. Cuvier, 205. — Mémoire sur le Cuviera, genre nouveau de la famille des Rubiacées, par M. Decandolle, 216. — Note sur un métis d'âne et de femelle zèbre, par M. Geoffroy-Saint-Hilaire, 223. — Notice sur le madréporite, par M. Faujas, 224. — Analyse d'un madréporite, par M. Vauquelin, 229. — Correspondance: Notice sur divers objets trouvés dans une tourbière de la commune de Buire, département de la Somme, par M. Réveillière-Lepaux, 232.

Journal de Physique etc., par Delamétherie. Mars 1807.

Troisième suite des recherches sur les lois de l'Affinité; par M. Berthollet. Suite; 193. — Hauteurs de plusieurs lieux déterminées par le baromètre, dans le cours de différens voyages faits en France; en Suisse, en Italie, par F. Berger, Docteur-Médecin de Genève, 220. — Recherches sur les moyens de remplacer économiquement la corde à feu dans le service de l'Artillerie; par le Prof. Proust, 249. — Tableaux météorologiques; par Bouvard, 258 — Extrait d'un mémoire sur l'Ether muriatique; par Thenard, Prof. au Collège de France, 260. — Note sur la découverte de l'Ether muriatique; par le même, 266. — Nouvelles Littéraires, 268.

Annales de Chimie etc. Mars 1807. No. 183.

Suite des recherches sur la force assimilatrice dans les végétaux; par M. H. Braconnot, 225. — Note sur la décomposition de l'acetate de baryte au moyen de la soude; par M. Darcet, 247. — Extrait d'une Lettre de M. Berzelius à M. Vauquelin, 256. — Extrait d'une lettre de M. Biot à M. Berthollet, 271. — Rapport fait à la Classe des sciences physiques et mathématiques de l'Institut, le 4 août 1806, par M. Guyton, sur un vase antique réputé d'émeraude; 250. — Notice sur une Roche des Monts-d'or (en Auvergne) contenant les élémens de l'alun; par G. S. Godon de Saint-Mémin, 268. — Rapport sur un mémoire de M. Thenard sur l'éther nitreux; par MM. Guyton, Vauquelin et Berthollet, rapporteur, 282. — Extrait d'un mémoire sur l'éther muriatique, lu à l'Institut le 17 fevr. 1807; par M. Thenard, 291. — Note sur la découverte de l'éther muriatique, par M. Thenard, 303. — Extrait d'un memoire sur les produits qui résultent de l'action des muriatiques métalliques, de l'acide muriatique oxigéné et de l'acide acétique sur l'alcohol; par M. Thenard, 308. — Extrait du nouveau Journal de Chimie, de Gehlen, par M. Vogel:

Analyse de la matière excrémentielle de l'homme, par M. Berzelius. Extrait d'une lettre de M. Bucholz sur la semence de lycopode, 314. — Cours analytique de Chimie; par M. Mojon, Proféssear public de Chimie pharmaceutique, et démonstrateur de Chimie générale dans l'Université impériale de Gênes etc.; extrait par M. Parmentier, 325. — Notes extraites des derniers Numéros du Journal de Nicholson (7br., 8br., 9br. 1806.); par M. Darcet, 329.

Journal des Mines etc. Mars 1807. No. 123.

Expériences sur les Machines hydrauliques qui servent à l'épuisement des eaux, faites aux mines de Poullaouen; par MM. Blavon Duchesne aîné, Directeur de cet établissement, et Daubuisson, Ingenieur des Mines, 161.

Prémière partie.

Expériences faites à l'aide d'un Dynamomètre, sur la charche de ces machines, 162. — 1. Graduation du Dynamomètre, 163; 2. Expériences, 169; 3. Comparaison entre les résultats de l'expérience et ceux de la Theorie. Conclusion 178.

Seconde Partie.

Du rapport entre l'effet produit et la quantité d'eau motrice dépensée, 186. — 1. Expression analytique de l'effet produit, 190; 2. Expression analytique de l'eau dépensée, 219; 3. Comparaison entre les résultats de l'observation et ceux du calcul, 229. — Note sur la valeur du coefficient des formules données par M. de la Place, pour la détermination des hauteurs à l'aide du baromètre; par M. Daubuisson, 242. — Avec une Planche: Pl. II. Sur les Machines hydrauliques.

Vorläufige Nachrichten von Arbeiten französischer Physiker aus Briefen an den Herausgeber *).

Nicholson's Journal of natural Philosophy etc., March 1807. No. 67.

I. Experiments on Palm-Oil, by John Bostok, M.D., 161. — II. Description and Use of a Calorimeter

*) Die Herren Fourcroy und Vauquelin haben die Milch der Fische, besonders der Karpfen untersucht. An der Kohle davon ha-

meter or Apparatus for determining the degree of Heat, as well as the Economy attending the Use of various

---

haben sie sehr merkwürdige Eigenschaften gefunden. Oeffnet man, nachdem die Verkohlung im Verschlossenen erfolgt ist, den Tiegel, daß die Luft zutreten kann, so bemerkt man auf der Oberfläche der Kohle eine sehr lebhafte weiße phosphorische Flamme. Pülvert man nachher die rückständige Kohle, die so hart ist, daß sie Glas ritzt, und laugt sie mit siedendem Wasser aus, so findet man dieses ausnehmend sauer, und die Säure besteht in Phosphorsäure. Wird die ausgelaugte Kohle aufs neue zum Glühen gebracht, so erscheint wiederum die Flamme von Zeit zu Zeit, und die Kohle ist nachher mit Phosphorsäure angeschwängert. Fourcroy und Vauquelin haben sich überzeugt, daß die Milch kein phosphorsaures Ammonium enthalte, von welchem man die Phosphorsäure ableiten könnte, sie sehen daher die Kohle aus der Milch als eine Phosphorkohle (Carbure phosphoré) an. Die Kohle von den Muskelfasern hat übrigens jene Erscheinungen nicht gezeigt, sie war, anstatt sauer zu seyn, sehr alkalisch. Sie schließen aus ihren Versuchen, daß die Milch der Fische freien Phosphor enthalte, der unter den andern Bestandtheilen so vertheilt ist, daß er damit Einen Körper auszumachen scheint.

Herr Th. de Saussure hat eine Abhandlung über die Zerlegung des Alkohols und Aethers, und das Mengenverhältniß ihrer Bestandtheile, im Institut vorgelesen. Er hat zu seinen Versuchen den nach Richter's Verfahren bereiteten absoluten Alkohol und eben so reinen Aether angewandt. Zur Zerlegung bediente er sich sowohl der frühern Methoden, des Verbrennens in einer Lampe unter einer Glocke und des Durchtreibens durch glühende Röhren, vorzüglich aber des Verbrennens des dampfförmigen (durch Verweilen von Alkohol und Aether im Sauerstoffgas in diesen Zustand versetzten) Alkohols und Aethers mit Sauerstoffgas im Volta'schen Eudiometer über Quecksilber, welches letztere Verfahren ihm auch die genauesten Resultate gab. Der Alkoholdampf, für sich mit Sauerstoffgas gemengt, ließ sich nicht durch den electrischen Funken entzünden, sondern es war dazu ein Zusatz von etwas Wasserstoffgas nöthig; beim Aether hingegen ging die Entzündung von Statten. Der Alkoholdampf ist weit ausdehnsamer, als der Aetherdampf; der Aether enthält ferner mehr Wasser: es ist daher hier eine Analogie zwischen den von v. Humboldt u. Gay-Lussac beim Verpuffen von Gemischen aus Sauerstoffgas und Wasserstoff-

kinds of Fuel. By M. Montgolfier, 167. — III. Letter from Mr. Hume, of Long-Acre, respecting

---

gas, worin letzteres zu wenig betrug. Es ergiebt sich aus S's Versuchen, daß der Aether weit mehr Wasserstoff und Kohlenstoff und weniger Sauerstoff enthält, als der Alkohol. S. fand aber im Alkohol auch 3,5 Stickstoff, was sich an die Beobachtung Thenard's über das Verschwinden des Stickstoffs bei der Gährung von Zucker und Hefen anschließt; der Alkohol giebt daher auch beim Zersetzen durch eine glühende Röhre Ammonium, und hinterläßt etwas Asche, die Kali und Kieselerde enthält. Letztere giebt auch der Aether, der sonst keine wahrnehmbare Menge Stickstoff, auch keinen Schwefelsäuregehalt zeigte, wenigstens nur einen so geringen, daß er zweifelhaft ist. Außerdem berührt Herr de Saussure in seiner interessanten Abhandlung noch mehrere andere Gegenstände, z. B. die Natur des brennbaren Gas, welches man aus dem Alkohol und Aether vermittelst des Durchtreiben durch glühende Röhren erhält, über welche er mir Berthollet übereinstimmt. Auch hat er ein Gesetz über das Verhältniß des spec. Gew. der Dämpfe zu der Flüchtigkeit der Substanzen, von welchen sie herrühren, abzuleiten gesucht, und zieht aus seinen Beobachtungen den Schluß, daß ersteres zu letzterem im umgekehrten Verhältniß steht: Wasserdampf hat ein geringeres spec. Gew. als Alkoholdampf, dieser ein geringeres als Aetherdampf; in ihrer Flüchtigkeit folgen sie aber umgekehrt. Wäre nun dieses Gesetz durchgreifend, und ordneten sich die Gasarten von verschiedener Natur nach ihrem spec. Gew., so würde daraus folgen, daß die am wenigsten flüchtigen Körper, wie die Erden und Metalle, die höchsten Schichten unserer Atmosphäre ausmachen würden.

Herr Laugier hat im Institut eine Notiz über eine vegetabilisch-thierische Substanz aus der Grotte zu Arc auf der Insel Capri. Diese Substanz hatte im Geruch einige Aehnlichkeit mit dem Biebergeil. Außer den thierischen und vegetabilischen Substanzen erhielt er daraus, vermittelst Schwefelsäure und eine gelinde Wärme sublimirte Benzoesäure, die sich darin mit Kali verbunden befand. — Er untersuchte nachher das Biebergeil, und fand, daß die Abkochung des Kanadischen Biebergeils sehr sauer war. Er sättigte sie mit Kali, brachte die Saturation zur Trockne, und erhitzte den Rückstand mit Schwefelsäure, wodurch er ebenfalls sublimirte Benzoesäure erhielt, daher er meint, daß alles Kanadische

the Carburetted Hydrogen Gas procured from Coals, by Dr. Clayton, early in the last Century, 170. — IV. Curious Observations on the Wind, by Roger Asham. In a Letter from a Correspondent, 171. — V. Observations on the Marine Barometer, made during the Examination of the Coasts of New Holland, and New South-Wales, in the Years 1801, 1802 and 1803. By Mathew Flinders, 173. — VI. Analysis of the Substance, known by the name of Turquois. By M. Bouillon-Lagrange, 182. — VII. Account of Mr. Curwen's Method of Feedings Cows during the Winter Season, with a View to provide poor Persons and Children with Milk at that time, 190. — VIII. Some Account of the Manufacture of Forged Iron-Vessels, at Fromont. By M. Ch. Hersart. — IX. Description of an Astronomical Circle, and some Remarks on the Construction of Circular Instruments. By John Pord, Esq., 200. — X. On the Utility of the Lichen of Iceland as food. By Professor Proust, 210. — XI. On the breeding and feeding Game Cocks. By Sir John Sinclair, 217. — XII. Observations on the Culture, Properties, and comparative Strength of Hemp and other vegetable Fibres, the Growth of the East Indies. By Dr. William Roxburgh, 223. — XIII. Some account of a very singular and important Alum Mine near Glasgow, 233. — XIV. Method of weaving Cloth of a surprizingly fine Quality. By Mr. William Neven, 235. — XV. Extract of a Letter

---

Biebergeil Benzoesäure enthalte. Es frägt sich, ob dies auch bei dem Sibirischen der Fall ist? *).

*) Vergl. hier Thiemann's Untersuchung des Englischen und Russischen Biebergeils, nach welcher er meint, daß ersteres stets ein Kunstproduct aus Benzoe und andern ähnlichen Substanzen sey, im Berlinischen Jahrbuch für die Pharmacie und die damit verwandten Wissenschaften, für 1798. S. 94 fg.

Tilloch's Philosophical Magazine etc. March 1807. No. 106.

nymous Reviewer of Mr. Bonnycastle's Trigonometry, 171. — XXIX. Mode of Heating Rooms by Steam. By Mr. Neil Snodgrass, of Johnstone, Renfrewshire, 172. — XXX. Proceedings of Learned Societies, 181 *). — XXI. Intelligence and Miscellaneous Articles:

---

*) Königl. Societät in London. Den 26. Febr. wurde die Fortsetzung von Knight's Abhandlung über die Baumrinde vorgelesen. Dieser Naturforscher ist nach vielfältigen, mehrere Jahre fortgesetzten, Versuchen und Beobachtungen zu dem Resultate gekommen, daß in den Bäumen ein von dem in den Blättern bereiteten und vom Splinte geführten, verschiedener Saft enthalten ist; daß dieser Saft allmählig ausschwitzt, und, wie alle vegetabilische Materien, von Natur eine regelmäßige Form annimmt, die zuerst einer Honigscheibe gleicht, und sich dann mit dem Splinte vereinigt, um Gefäße zu bilden, die bestimmt sind, den Baumsaft entweder von den Wurzeln zu den Blättern, oder von diesen zu jenen zu führen, und auf diese Weise wird er endlich dem Holze des Baums einverleibt. Der Verf. wurde zu diesem Schlusse besonders dadurch geführt, daß er beobachtete, daß die Rinde gepfropfter Bäume sich allmählig vereinigt und eine gleichförmige Masse bildet, und daß die Rinde an Baumstämmen schnell wiedererzeugt wird, wo sich Blätter finden, vielleicht in Einer Entfernung von beinahe 200 Fuß. Malpighi's und Hales's Theorie findet er nicht geschickt, diese Erscheinungen zu erklären.

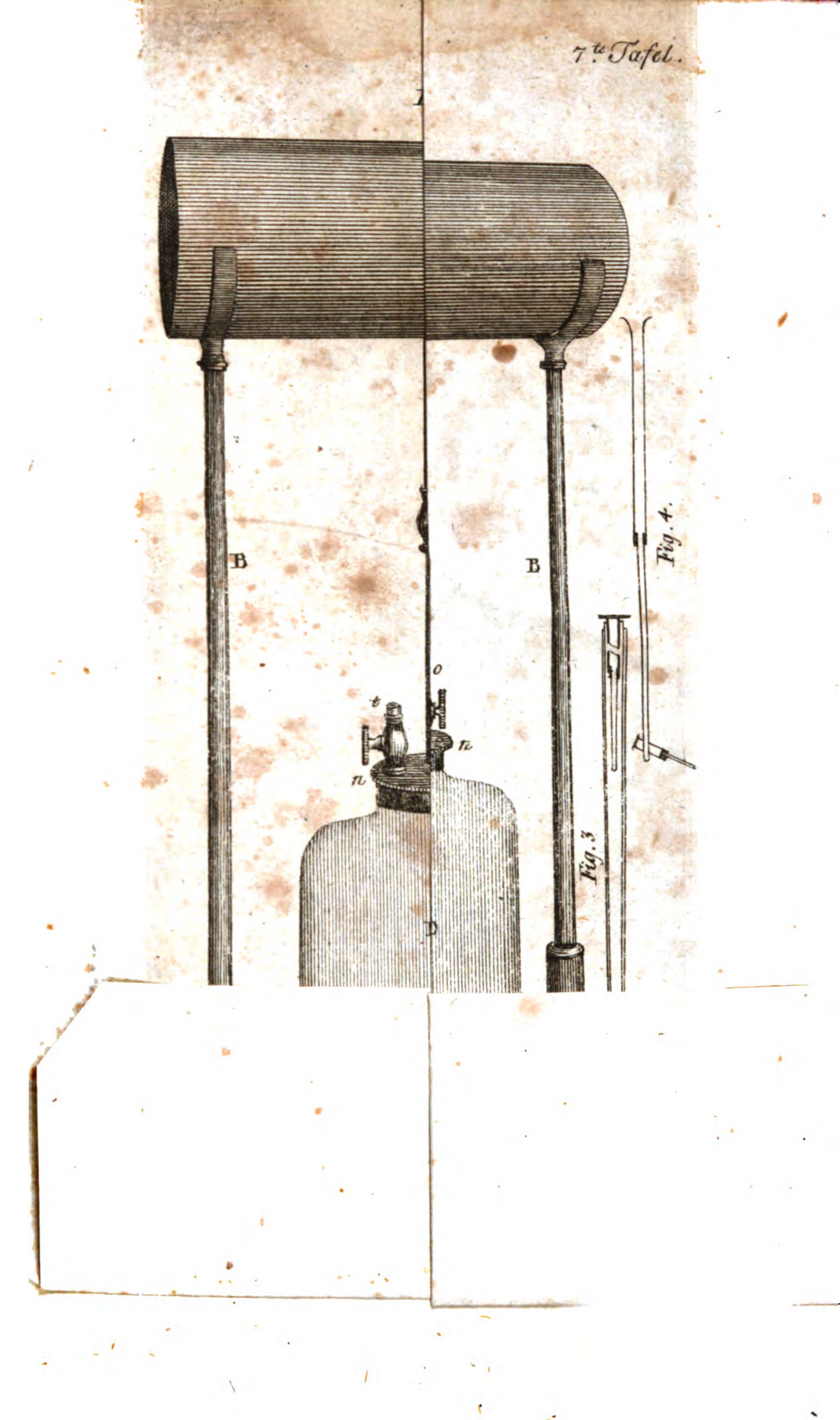
Den 5. März wurde eine Abhandlung von Hrn. Rigo vorgelesen, welche einen Vorschlag zu einem neuen Compensationspendel enthielt. Die Mängel aller vorigen Versuche, Pendel zu verfertigen, welche dem Einfluß der Temperatur nicht ausgesetzt wären, veranlaßte den Verf., einige Versuche mit verschiedenen Metallen zu machen, wobei er fand, daß von allen Compensationsmethoden die der Dreiecke die beste sey. Er verfertigte demnach ein Pendel von Dreiecken, an dem die zwei Seitentheile von dünnen Stahlstangen gemacht waren, und der Grundtheil aus Messing oder Zink bestand, die sich zwei Mahl mehr als Stahl ausdehnen. Die Ausdehnung der Seitentheile ward durch die Ausdehnung des Grundtheils genau ausgeglichen. Auf diese Weise, meint er, könnten Pendel von zwei, drei und mehreren Reihen Dreiecken verfertigt werden, welche in allen Climaten und Jahrszeiten

---

dieselbe Länge behalten würden. Denselben Gedanken haben, wie der Verf. gesteht, schon Andere gehabt.

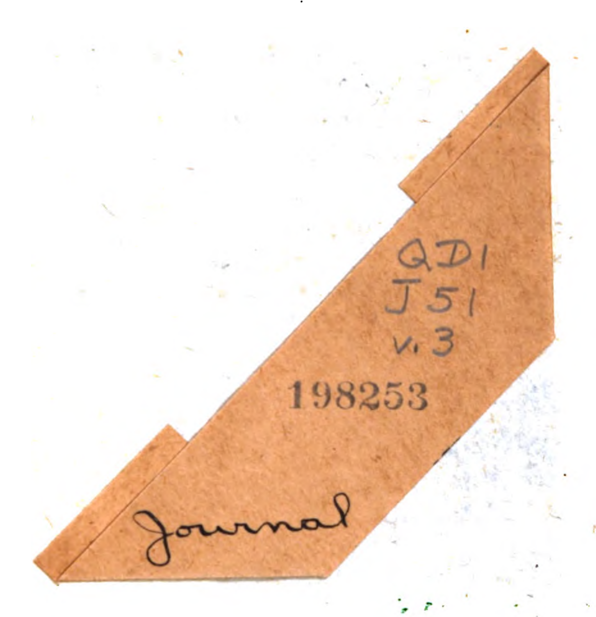
Den 12. März wurde eine Abhandlung von Dr. Wollaston über Hexenringe vorgelesen. Jene dunkelgrüne Kreise von schlechtem Grase, welche auf feuchten Wiesen und Weiden bemerkt werden, haben die Aufmerksamkeit verschiedener Naturforscher erregt, um eine genügende physikalische Erklärung ihres Ursprungs, ihrer Verbreitung und ihres endlichen Verschwindens zu geben. Der Dr. Wollaston bemerkte, daß beständig Pilze an dem äußern Rande dieser Ringe wuchsen, und schloß hieraus, daß sie ihren Ursprung dem erschöpften Zustande des Bodens verdankten, der nur noch Pilze und keine vollkommnern Pflanzen ernähren konnte. Jetzt bleibt also noch auszumachen übrig, ob dieser Umstand eine Wirkung oder eine Ursache der erwähnten Erscheinung sey.

Den 19. März wurde ein Theil einer interessanten Abhandlung über die Neigung der Magnetnadel von Capitain Flinders vorgelesen, die auch einige Berichtigungen zu seiner vorigen enthält. Der Capitain erzählte eine große Menge Beobachtungen, die zu verschiedenen Mahlen über die Abweichung der Nadel nach der Richtung des Vordertheils des Schiffs unter verschiedenen Breiten angestellt worden waren.



7te Tafel.
B
B
o
t
n
n
D
Fig. 3
Fig. 4.


GENERAL LIBRARY - U.C. BERKELEY
B000938088


QD1
J51
v. 3
198253
Journal